

Guide d'utilisation

du

Serveur de Propriétés Thermodynamiques des Fluides

(partie corps purs)

couplé avec Thermooptim

Un outil de prédiction des propriétés thermodynamiques des fluides a été créé sous Java à partir des bibliothèques de la librairie de calcul des propriétés thermodynamiques des mélanges du Laboratoire de Thermodynamique des Equilibres de Phase de l'Ecole des Mines de Paris (Mines Paristech). Cet outil a été couplé avec le progiciel de simulation de systèmes énergétiques Thermooptim par R. Gicquel et B. Liu.

Cette bibliothèque appelée TEP lib est composée d'un ensemble de modules qui permettent de déterminer l'équilibre entre phases de différents mélanges de fluides ou corps purs et de calculer avec rapidité les propriétés thermodynamiques les plus demandées dans la simulation des systèmes énergétiques.

Ce guide d'utilisation a pour but de documenter le programme :

- Expliciter les modèles implémentés et faciliter les améliorations futures
- Expliquer le fonctionnement du programme sous Thermooptim

Seule la partie relative aux corps purs est pour le moment rédigée, les modules sur les mélanges étant encore en cours de développement.

Dans ce qui suit, on parle de **système de fluides** pour caractériser la famille de mélanges qui peut être générée, en faisant varier la composition globale, à partir d'un ensemble de composants purs. Un **mélange** est donc défini comme un système dont la composition globale est fixée. Bien évidemment, la composition du mélange varie dans la zone d'équilibre liquide-vapeur.

1. Modèles implémentés

Les modèles de fluides implémentés sont du type « équation d'état cubique ». Ils ont pour avantage de pouvoir être résolus analytiquement sans devoir utiliser des méthodes numériques très complexes. Cela permet de réduire considérablement le temps de calcul.

Les équations cubiques implémentées sont les suivantes :

- Modèle de van der Waals (vdW)

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c}$$

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} = 0.375$$

- Modèle de Soave-Redlich-Kwong (SRK)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+b)v}$$

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \text{ avec } \Omega_a = 0.42748$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \text{ avec } \Omega_b = 0.086640$$

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} = \frac{1}{3}$$

- Modèle de Peng-Robinson (PR)

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

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \text{ avec } \Omega_a = 0.457240$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \text{ avec } \Omega_b = 0.07780$$

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} = 0.3074$$

- Modèle de Patel-Téjà (PT)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v+(b+c)v-cb}$$

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}$$

$$c = \Omega_c \frac{RT_c}{P_c}$$

Les valeurs de Ω_a , Ω_b , Ω_c sont calculées à partir du système d'équations suivant en connaissant Z_c :

$$\begin{cases} u\Omega_b = 1 + \Omega_b - 3Z_c \\ \Omega_b^3 + [(1 - 3Z_c) + (u + w)]\Omega_b^2 + 3Z_c^2\Omega_b - Z_c^3 = 0 \\ \Omega_a = 1 - 3Z_c(1 - Z_c) + 3(1 - 2Z_c)\Omega_b + [2 - (u + w)]\Omega_b^2 \end{cases}$$

Les fonctions $\alpha(T)$ implémentées correspondent aux modèles cubiques décrits ci-dessus.

$$a(T) = a_c \alpha(T)$$

$$a_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

Il est possible de choisir les fonctions α parmi les suivantes :

- α généralisées (SRK, PR et PT):

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2$$

$$SRK \quad m = 0.47830 + 1.6337\omega - 0.3170\omega^2 + 0.760\omega^3$$

$$PR \quad m = 0.374640 + 1.542260\omega - 0.26992\omega^2$$

$$PT \quad m = 0.452413 + 1.30982\omega - 0.296937\omega^2$$

- α de Mathias-Copeman (SRK, PR et PT):

$$T_r \leq 1, \alpha(T) = (1 + c_1(1 - T_r^{0.5}) + c_2(1 - T_r^{0.5})^2 + c_3(1 - T_r^{0.5})^3)^2$$

$$T_r > 1, \alpha(T) = \left(1 + c_1(1 - T_r^{0.5})\right)^2$$

c_1, c_2, c_3 sont déterminés expérimentalement.

Les fonctions α de Stryjeck/Vera (SRK, PR et PT), de Daridon (SRK, PR) et de Twu et al. sont également disponible dans le programme. Cependant ces modules sont encore en phase de test.

Les calculs de fonctions d'état, enthalpie et entropie, sont effectués par :

$$(h - h^0)_{T,P} = \frac{a(T) - a'(T)T}{b(r_1 - r_2)} \ln\left(\frac{v - br_1}{v - br_2}\right) + Pv - RT$$

$$(s - s^0)_{T,P} = R \ln\left(\frac{Pv - Pb}{RT}\right) - \frac{a'(T)}{b(r_1 - r_2)} \ln\left(\frac{v - br_1}{v - br_2}\right)$$

$$r_1 = \frac{-u + \sqrt{u^2 - 4w}}{2} \quad \text{et} \quad r_2 = \frac{-u - \sqrt{u^2 - 4w}}{2}$$

Equation d'état	u	w
vdW	0	0
SRK	1	0
PR	2	-1
PT	$1+c/b$	c/b

h^0 et s^0 représentent l'enthalpie et l'entropie du fluide s'il est considéré idéal. Ces termes idéaux sont calculés grâce aux corrélations de la chaleur spécifique C_p qui peuvent prendre des formes différentes selon les bases de données.

Forme polynomiale (utilisée par défaut dans Thermoptim) :

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + \frac{G}{T^2} + \frac{K}{T}$$

Forme selon la base de données DIPPR :

$$C_p = A + B \left(\frac{\frac{C}{T}}{\sinh\left(\frac{C}{T}\right)} \right)^2 + D \left(\frac{\frac{E}{T}}{\cosh\left(\frac{E}{T}\right)} \right)^2$$

D'autres formes de corrélation existent également. Le choix de la corrélation du C_p est nécessaire lors de la construction des fichiers .mel qui contiennent les données d'entrée pour les modèles (cf. 3.Ajout d'un corps pur).

La pression et la température de saturation sont calculées en cherchant l'égalité des fugacités liquide et vapeur. Un algorithme itératif est utilisé pour cela. L'initialisation de la grandeur recherchée peut être effectuée par les corrélations suivantes :

- Pression de saturation (en fonction de la température réduite T_r):

o Formulation exponentielle (Thermoptim) :

$$P_0 = e^{A + \frac{B}{T_r} + C \ln(T_r) + D T_r^E}$$

o Formulation de Lee-Kesler :

$$P_0 = P_c \exp\left(5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862 \ln(T_r) + 0.169347 T_r^6 + \omega (15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \ln(T_r) + 0.43577 T_r^6)\right)$$

- Température de saturation (en fonction de la pression P)

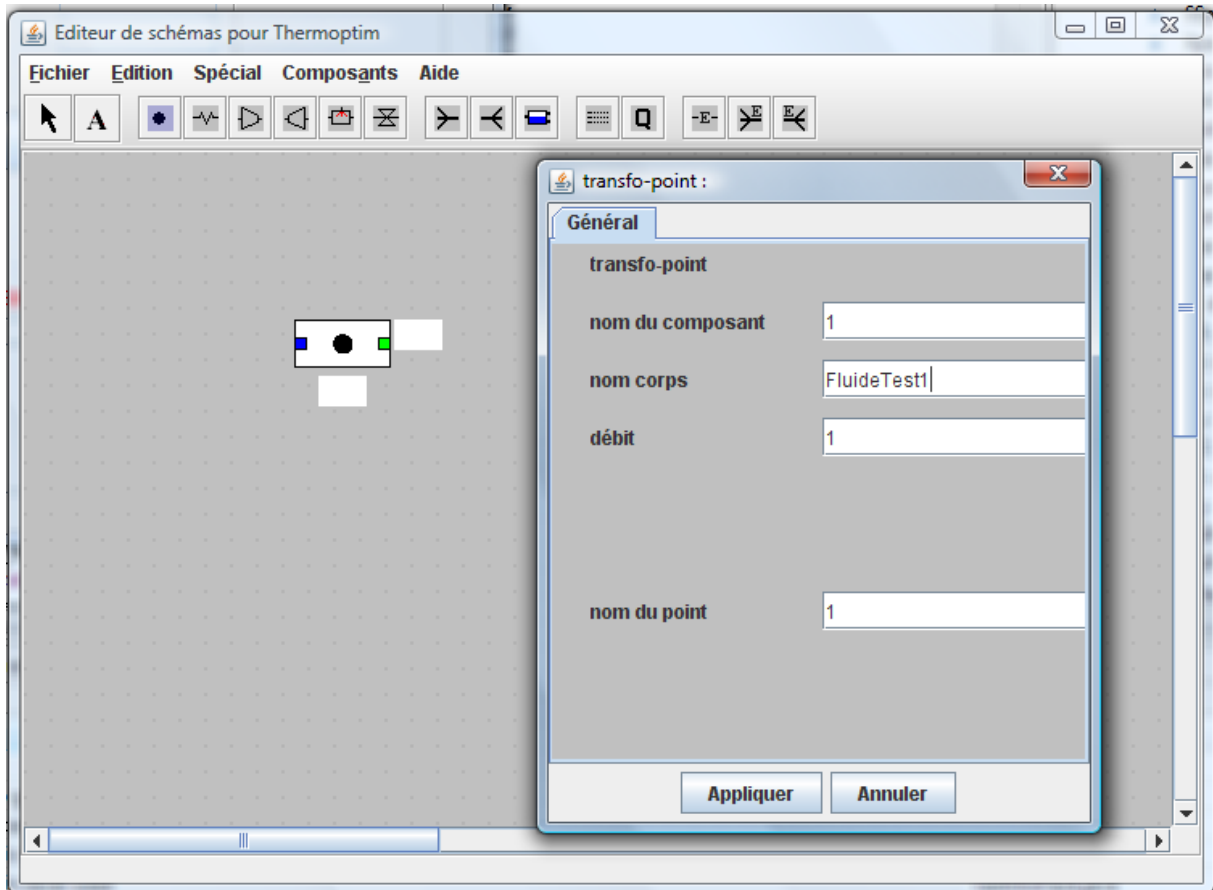
o Formulation logarithmique dans Thermoptim :

$$T_0 = A + B \ln(P) + C (\ln(P))^2 + D (\ln(P))^3 + E (\ln(P))^4$$

2. Fonctionnement du serveur sous ThermoOptim

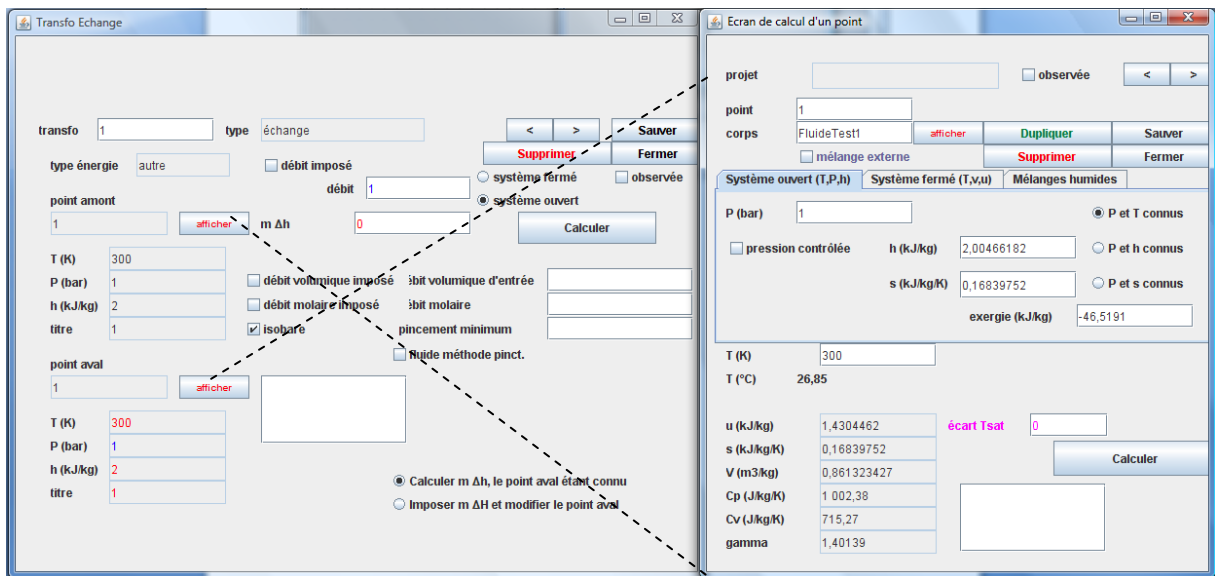
L'utilisation du serveur de propriétés thermodynamiques des fluides demande que les données d'entrée soient déclarées sous forme d'un fichier .mel. Nous verrons dans la partie 3 comment créer ces fichiers .mel.

Nous commencerons par créer un composant. Dans cet exemple, un point a été choisi pour simplifier. On choisit ici notamment le nom du corps externe qu'on souhaite d'utiliser.

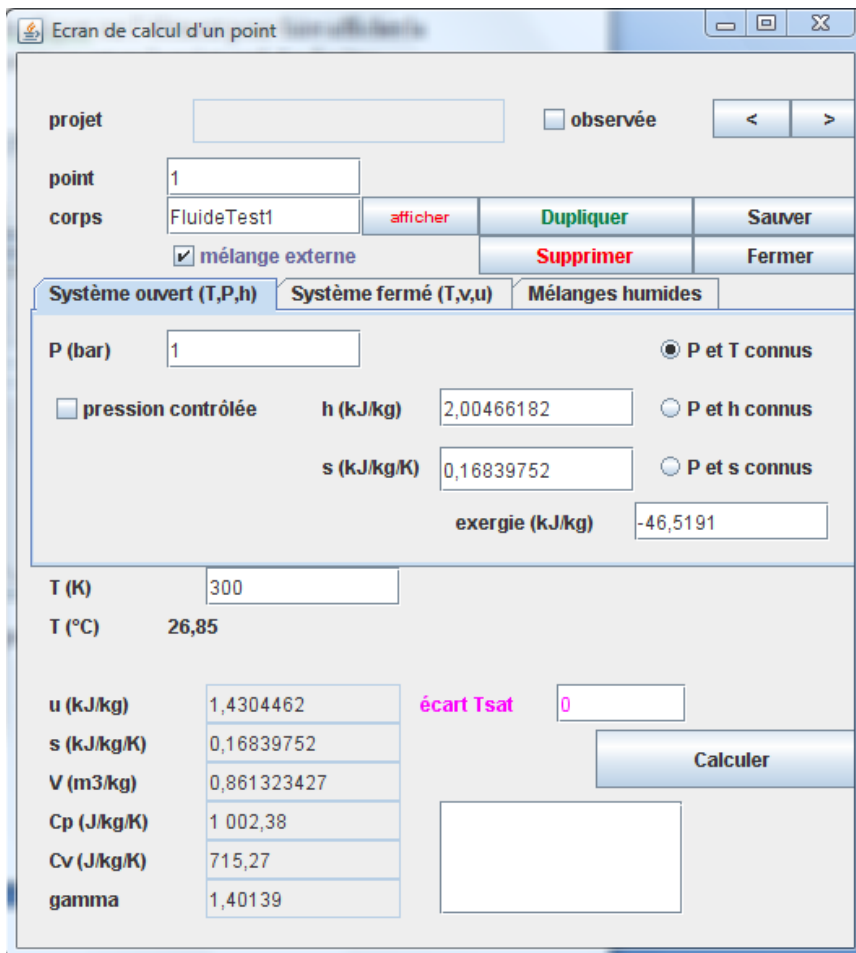


Choix du corps externe :

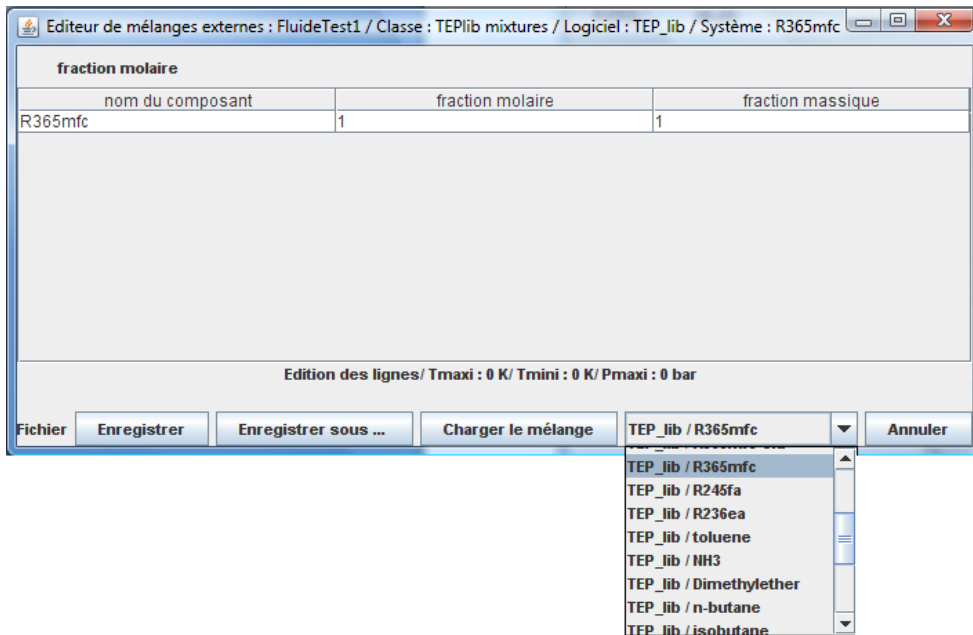
Une fois que le composant est créé sous ThermoOptim, double-cliquez sur l'élément pour faire afficher la fenêtre de la transfo, puis cliquez sur « afficher » pour le point amont ou le point aval. La fenêtre correspondant au calcul d'un point s'ouvre alors.



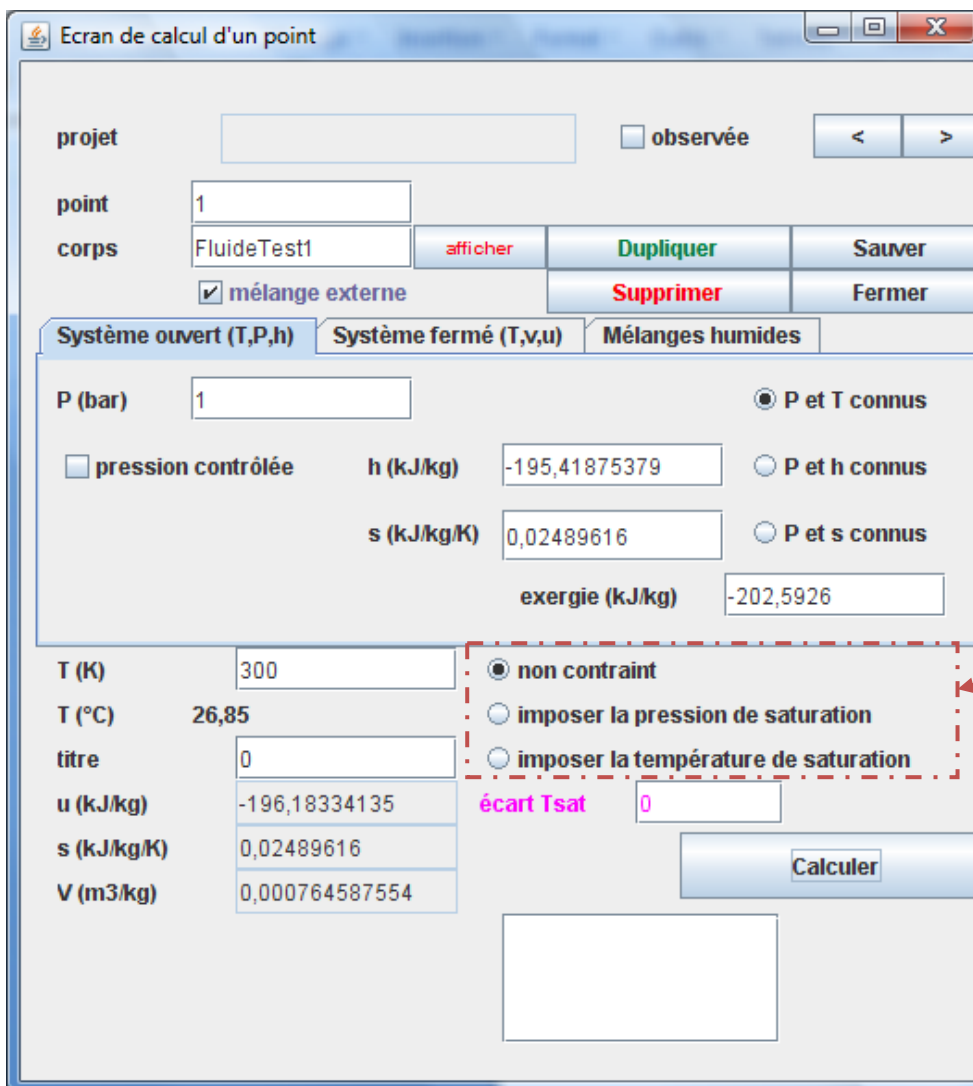
Cochez la case « mélange externe » sous le nom du corps choisi, ici « FluideTest1 », puis tapez entrée.



La fenêtre de chargement de fluide apparaît, avec LiBr-H₂O comme système par défaut. Choisissez le système dans le menu déroulant situé en bas à droite de la fenêtre. Puis cliquez sur « charger le mélange ». Il est également possible d'enregistrer le nom du corps choisi pour le réutiliser par la suite en cliquant sur « Enregistrer ». Cependant le nom du nouveau corps ne sera pris en compte qu'après redémarrage de ThermoOptim. Les données sur le fluide sélectionné sont ainsi chargées.



Pour un corps pur, les fractions molaire et massique valent bien évidemment 1. Pour un mélange, il faut entrer la composition molaire avant d'enregistrer le corps externe.



Options de calcul apparues après avoir correctement chargé le fluide

Les options de calcul précédentes doivent apparaître dans la fenêtre de calcul de point.

Pour calculer des propriétés thermodynamiques des fluides, il suffit de définir les 2 grandeurs connues : (P,T), (P,h) ou (P,s). Puis entrer les valeurs correspondantes. Pour obtenir la pression et la température de saturation, cochez « imposer la pression de saturation » ou « imposer la température de saturation » au lieu de « non contraint », après avoir entré la valeur du titre.

3. Ajout d'un corps pur

Bien que l'utilisation du serveur de propriétés thermodynamiques des fluides soit simple et assez intuitive, la préparation des fichiers contenant les données d'entrée du fluide est beaucoup plus longue et complexe.

Chaque corps pur possède un fichier .mel enregistré dans le répertoire \mixtures\TEPLib_MEL, et doit être déclaré dans le fichier TEPLib.mix situé à la racine du dossier « mixtures ».

Des exemples de fichiers .mel sont fournis dans l'archive contenant les exécutables.

La structure du fichier .mel est la suivante :

```

1 TEP Library mixture data file
  [Components] 1
  [Models] 0:Van der Waals, 1:RSK, 2:PR, 3: Patel & Teja 4: Harmens & Knapp, 5 SRK controle
2 Model 2
  [Alpha]0:Soave(1972); 1:generalisee SRK; 2:generalisee PR; 3:Daridon & al. 4:Twu & al. SRK 5:
  Twu & al. Peng-Robinson 6: Stryjeck & Vera 7: Mathias & Copeman 8:generalisee avec P&T
3 Alpha 2
  [component 1]
4 CO2
  Tc 304.128 5
  Pc 73.773e5
  Vc 0.002143623 7
  M 44.0098
  omega 0.22394 9
10 Tref 298.15
  Pref 100000 11
12 Tb 194.7
  Tmini 250. 13
14 Tmaxi 800.
  Pmaxi 1.e8 15
  C1 0.740714277155924
16 C2 -0.7212452909569848
  C3 1.1383410305472594
17 Cp 1 23.376644 46.703677 -30.079808 9.333596 -1.12343
  0.167658 -2.362244
18 Psat 1 25.89762677 -12.49477298 -10.56156879 2.409974844 2
19 Tsat 1 178.0475635 26.58894603 -4.327657677 1.615377903 -0.107082138
  h0 22301
  s0 120.7 } 20-22
  u0 0
23 nbexp 21
  
```

1 seule ligne

exp	T(K)	Psat(Pa)	Vsat_L(m3/mol)	Hvap(J/mol)
exp	260	2415604.7	4.40567E-05	11733
exp	262	2559602.9	4.44998E-05	11519
exp	264	2709804.7	4.4964E-05	11299
exp	266	2866379.3	4.54504E-05	11073
exp	268	3029499.6	4.59622E-05	10838
exp	270	3199342.2	4.6503E-05	10595
exp	272	3376088.6	4.70765E-05	10343
exp	274	3559925.2	4.76826E-05	10080
exp	276	3751045	4.83325E-05	9807
exp	278	3949648.3	4.90244E-05	9522
exp	280	4155944.9	4.97711E-05	9224
exp	282	4370155.9	5.05766E-05	8911
exp	284	4592516.8	5.14536E-05	8581
exp	286	4823281.9	5.24109E-05	8231
exp	288	5062729.4	5.34702E-05	7860
exp	290	5311169.7	5.46538E-05	7462
exp	292	5568957.1	5.5991E-05	7030
exp	294	5836508.5	5.75341E-05	6557
exp	296	6114333.1	5.93613E-05	6027
exp	298	6403087.4	6.16181E-05	5416
exp	300	6703688.9	6.46037E-05	4675

[component 2]

24

Ce fichier contient les informations concernant (dans l'ordre d'apparition) :

1. Nombre de composants : toujours 1 pour les corps purs
2. Equation d'état choisie
3. Fonction alpha choisie*
4. Nom du fluide
5. Température critique du fluide
6. Pression critique du fluide
7. Volume critique du fluide
8. Masse molaire
9. Facteur acentrique
10. Température de référence
11. Pression de référence
12. Température d'ébullition
13. Température d'utilisation minimale
14. Température d'utilisation maximale
15. Pression d'utilisation maximale
16. Trois coefficients C1, C2, C3 pour la fonction alpha de Mathias-Copeman*
17. Corrélation du Cp*
18. Corrélation utilisée pour initialiser la pression de saturation*
19. Corrélation utilisée pour initialiser la température de saturation*
20. Enthalpie de référence
21. Entropie de référence
22. Energie interne de référence
23. Nombre de valeurs expérimentales*
24. Valeurs expérimentales : température, pression de saturation, volume de saturation liquide, chaleur latente de vaporisation*

Cette écriture doit être strictement respectée.

Lors de la rédaction du fichier .mel, on doit apporter un soin particulier aux données étoilées. Les explications sont les suivantes :

8

Pour la fonction alpha choisie, il est nécessaire de prendre celle qui correspondant à l'équation d'état sélectionnée dans la ligne précédente. Si la fonction alpha de Mathias-Copeman est choisie pour la prédiction, on doit disposer soit des valeurs de paramètres C1, C2, C3 fiables, soit des données expérimentales afin d'ajuster les 3 paramètres de Mathias-Copeman.

17

Pour le calcul de Cp, on a vu qu'il existe plusieurs types de corrélations. Le programme actuel permet d'effectuer des calculs systématiques pour la formulation polynômiale et la formulation DIPPR. Le premier chiffre entier de la ligne, entre 0 et 2, permet le choix de la corrélation :

- 1 pour la corrélation polynômiale
- 2 pour la corrélation DIPPR
- 0 pour autres formes de corrélation

Si on souhaite d'appliquer autres corrélations plus complexes, on est alors obligé d'aller modifier les codes du serveur de propriétés thermodynamiques des fluides. Les classes concernées sont : « fonctionCp(int, double) » et « numeroCas ».

Selon le type de corrélation choisi, les coefficients A, B, C, D, E, F, G, K sont différents. L'unité molaire J/K/mol est utilisée.

18-19

Pour l'initialisation de la pression de saturation, on peut choisir également la corrélation utilisée. Le premier chiffre entier de la ligne, entre 0 et 1 permet de choisir respectivement soit la méthode de Lee-Kesler soit la corrélation exponentielle utilisée par défaut dans ThermoOptim (cf. 1.Modèles implémentés).

Pour l'initialisation de la température de saturation, seule la corrélation logarithmique est introduite (cf. 1.Modèles implémentés).

23-24

Les données expérimentales servent à ajuster les valeurs de la fonction alpha de Mathias-Copeman. Si on dispose des données d'expérience et souhaite déterminer les paramètres C1, C2 et C3 à partir de ces données, il faut préciser le nombre de valeurs expérimentales à différentes températures. Puis entrer dans l'ordre : la température, la pression de saturation, le volume de saturation liquide et la chaleur latente de vaporisation. Il est important de noter que : si le nombre d'expérience est différent de 0, alors les paramètres C1, C2, C3 seront recalculés à partir des données expérimentales. Les valeurs de C1, C2, C3 écrites dans le fichier .mel quelques lignes plus loin ne sont donc pas utilisées par le modèle dans ce cas.

Références :

[1] C. Coquelet. Etudes des fluides frigorigènes, mesures et modélisation. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris, 2003.

[2] R. Gicquel. Manuel de référence ThermoOptim. 2010

[3] R. Gicquel. Système énergétique, volume 1. Presses des Mines, 2009.

[4] B.I. Lee M.G. Kesler. A generalized thermodynamic correlation based on three parameter corresponding states. AIChE Journal, 1975.

[5] A. Baba-Ahmed, C. Coquelet, A Client-Server software for experimental data managing and treatment, CEP/TEP, 2003

[6] ProSim, Component Plus, DIPPR database from AIChE, 2001

[7] E.W. Lemmon, M.L. Huber, M.O. McLinden, Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties—Refprop user's guide, NIST, 2007