

# Équilibres de phases Corps purs fluides frigorigènes

---

## 1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons :

- Les calculs de pression de vapeur saturante des fluides frigorigènes purs avec la fonction  $\alpha(T)$  de Yokozeki.
- Les mesures de solubilité des mélanges fluide frigorigène – huile de lubrification avec les résultats des calculs effectués avec le modèle de Yokozeki.
- Les mesures de masse volumique des huiles pures avec leur corrélation.
- Les corrélations de la viscosité cinématique des huiles pures.
- Les mesures de masse volumique et de viscosité dynamique des mélanges fluide frigorigène – huile de lubrification et les calculs du paramètre  $\sigma$  permettant de calculer la viscosité cinématique avec le modèle d'Eyring.
- Les diagrammes de Daniel des systèmes HFO 1234ze(E) – POE 380 et HFO 1234ze(E) – POE 520.

Les résultats sont présentés sous forme de graphique et les tableaux regroupant les données sont disponibles en annexe.

### Corps purs fluides frigorigènes

La détermination des paramètres  $\beta_i$  composants la fonction  $\alpha(T)$  donnée par Yokozeki (Yokozeki, 2007) a été réalisée à partir de données expérimentales de la littérature (Tableau IV. 1). La corrélation de la pression de vapeur saturante en fonction de la température (Figure IV. 1) est en accord avec les mesures, avec une déviation absolue globalement inférieure à 1%. La fonction  $\alpha(T)$  résultante est continue et monotone décroissante en fonction de la température réduite  $Tr$ , même en extrapolant jusqu'à des températures supérieures à la température critique du fluide frigorigène (Figure IV. 2).

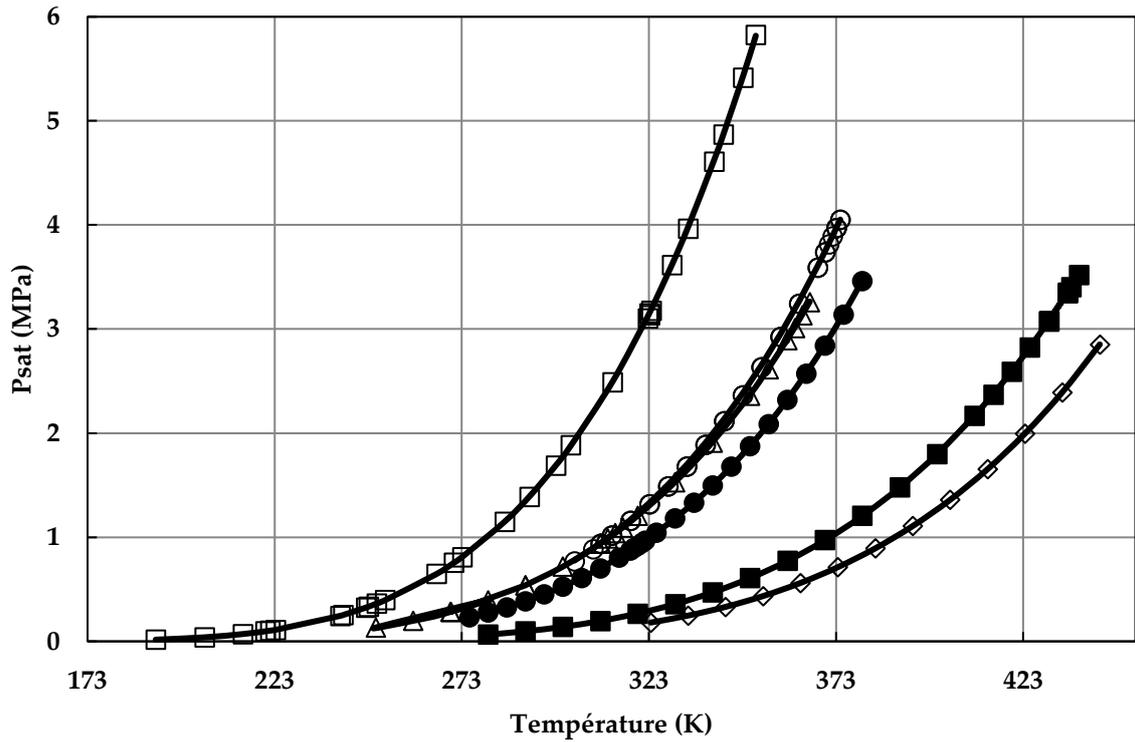


Figure IV. 1 : Pression de saturation des fluides frigorigènes étudiés en fonction de la température.  $\square$  : HFC-32,  $\circ$  : HFC - 134a,  $\Delta$  : HFO - 1234yf,  $\bullet$  : HFO - 1234ze(E),  $\blacksquare$  : HFO - 1233zd(E),  $\diamond$  : HFO - 1336mzz(Z). Symboles : Mesures expérimentales, Trait : Modèle de Yokozeki.

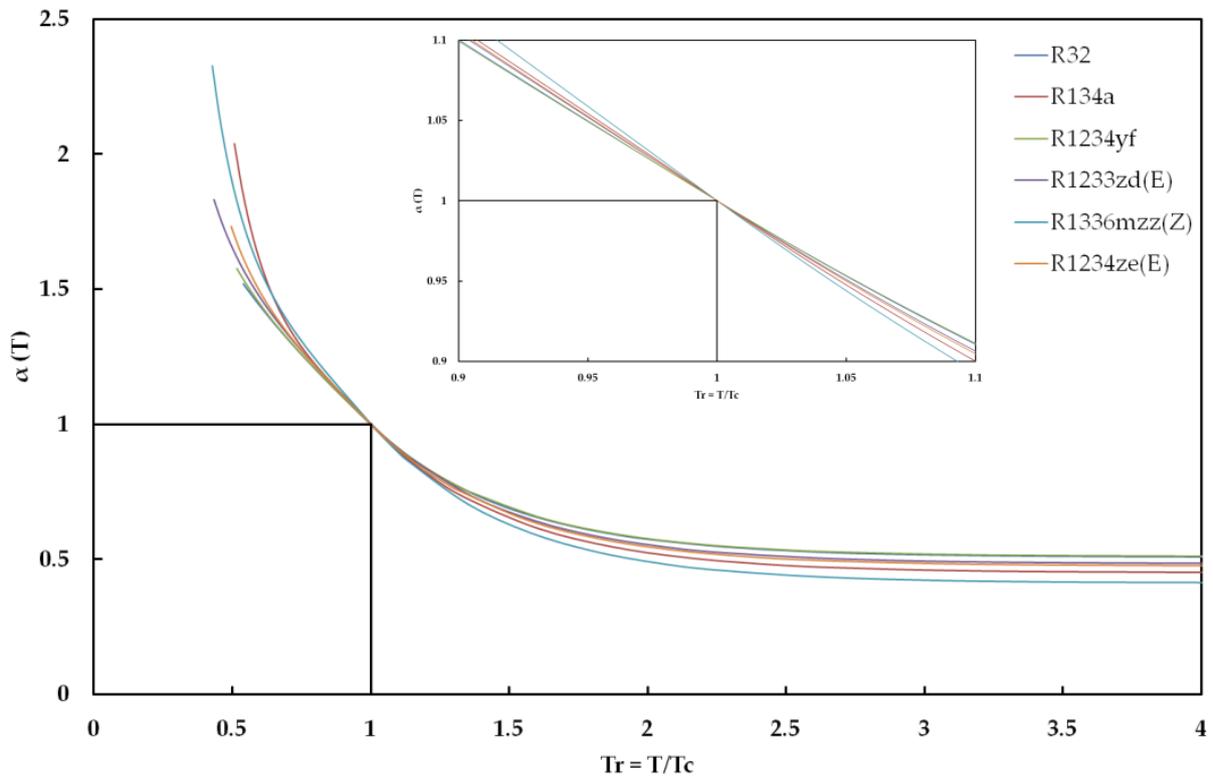


Figure IV. 2 : Fonction  $\alpha(T) = f(Tr)$  des fluides frigorigènes étudiés.

Tableau IV. 1 : Paramètres de la fonction  $\alpha$  et déviation du calcul de la pression de vapeur saturante.

	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	AAD (%)	BIAS (%)
HFC 32 <sup>a</sup>	0.492992	-0.0901365	0.0130446	0.3	-0.1
HFC 134a <sup>b</sup>	0.551218	-0.24555	0.242884	0.7	-0.7
HFO 1234yf <sup>c</sup>	0.489753	-0.0979593	0.0274797	0.1	-0.04
HFO 1233zd(E) <sup>d</sup>	0.517259	-0.120512	0.0426607	0.2	-0.07
HFO 1336mzz(Z) <sup>e</sup>	0.589525	-0.184949	0.12507	0.08	0.02
HFO 1234ze(E) <sup>f</sup>	0.525656	-0.139767	0.0731601	0.1	-0.03

<sup>a</sup> : (Malbrunot et al., 1968), <sup>b</sup> : (Baehr and Tillner-Roth, 1991), <sup>c</sup> : (Richter et al., 2011), <sup>d</sup> : (Mondéjar et al., 2015), <sup>e</sup> : (Tanaka et al., 2016), <sup>f</sup> : (McLinden et al., 2010).

## b. Mélanges

Pour analyser les types de diagrammes de phases attendus, nous allons utiliser une approche  $\gamma$ - $\phi$  pour tracer les équilibres de phase :

Remarque : Une approche  $\gamma$ - $\phi$  consiste à utiliser une équation d'état pour représenter la phase vapeur et un coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour représenter la phase liquide.

$$Py_i = \gamma_i x_i P_i^{sat} \quad \text{IV-1}$$

Où  $P$  est la pression,  $y_i$  la composition vapeur,  $x_i$  la composition liquide,  $\gamma_i$  le coefficient d'activité et  $P_i^{sat}$  la pression de saturation du composé  $i$ .

Pour les mélanges de fluide frigorigènes – huile de lubrification on a :

$$Py_{ref} = \gamma_{ref} x_{ref} P_{ref}^{sat} \quad \text{IV-2}$$

$$Py_{oil} = \gamma_{oil} x_{oil} P_{oil}^{sat} \quad \text{IV-3}$$

Où  $ref$  réfère au fluide frigorigène et  $oil$  réfère à l'huile de lubrification.

On introduit la variable  $K$ , définie comme le rapport des pressions de vapeur saturante. A température fixée, la pression de saturation d'un composé lourd est plus faible que celle d'un composé plus léger. Le rapport  $K$  est donc une indication du rapport de taille entre le fluide frigorigène et l'huile de lubrification :

$$K = \frac{P_{ref}^{sat}}{P_{oil}^{sat}} \quad \text{IV-4}$$

La valeur de  $K$  pour les mélanges fluides frigorigènes – huiles de lubrification est au moins de l'ordre du millier.

L'énergie d'excès de Gibbs, exprimée par l'équation de Margules (sa forme la plus simple), nous permet de calculer les coefficients d'activité,  $\gamma_i$  (Sandler, 2006) :

$$G^E = x_{ref}x_{oil}A \quad \text{IV-5}$$

$$RT \ln(\gamma_{ref}) = Ax_{oil}^2 \quad \text{IV-6}$$

$$RT \ln(\gamma_{oil}) = Ax_{ref}^2 \quad \text{IV-7}$$

Où  $g^E$  est l'énergie d'excès de Gibbs,  $x_{ref}$  et  $x_{oil}$  la fraction molaire de fluide frigorigène et d'huile, et  $A$  le paramètre d'interaction binaire rendant compte de la non idéalité du mélange.

En utilisant les équations IV-1 à IV-7 et en faisant varier les paramètres  $K$  et  $A$ , on peut tracer les diagrammes de phases attendus pour des mélanges différents (Figure IV. 3). Par exemple, pour  $A = 0$  et  $K = 2$  (Figure IV. 3a), on représente un mélange idéal de composés de taille assez proche. On peut représenter un mélange non idéal en augmentant la valeur de  $A$  (Figure IV. 3b). Les tailles des molécules des fluides frigorigènes et celle des molécules des huiles de lubrifications sont très différentes, soit un mélange caractérisé par un  $K$  très élevé et une non-idéalité plus ou moins importante (Figure IV. 3c et d). L'algorithme utilisé n'intégrant pas de calcul de stabilité de phases, certains diagrammes de phases présentent une instabilité de phases (Figure IV. 3d et Figure IV. 4). Cette instabilité est caractéristique de l'existence d'un équilibre liquide-liquide. Le calcul des équilibres liquide-liquide ainsi que de la ligne d'équilibre triphasique liquide-liquide-vapeur n'est pas intégrée à l'algorithme de calcul des diagrammes de phases et fera partie des travaux à réaliser ultérieurement.

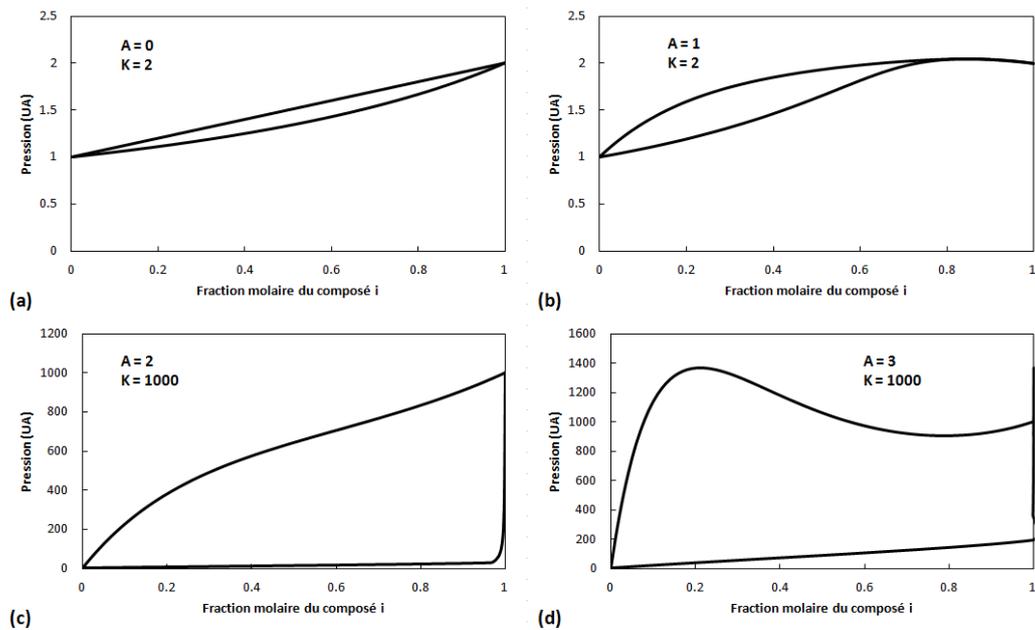


Figure IV. 3 : Diagrammes de phases de mélanges binaires. UA : Unité Arbitraire.

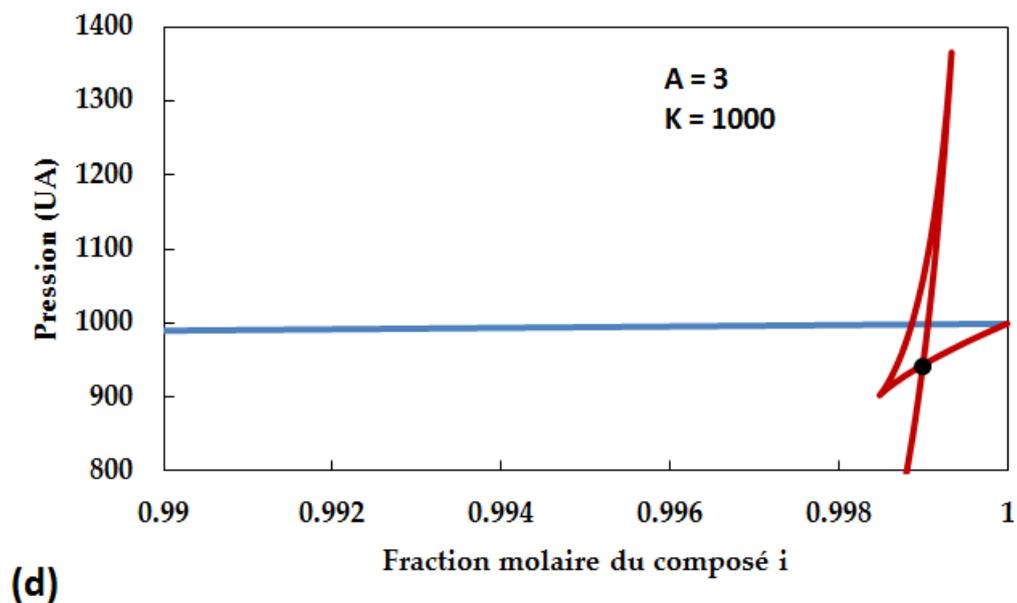


Figure IV. 4 : Zoom de la figure IV. 3. Trait bleu : courbe de bulle, trait rouge : courbe de rosée, point : point d'équilibre liquide-liquide-vapeur (côté vapeur).

La corrélation des mesures de solubilité par le modèle de Yokozeki nécessite la détermination de 4 Paramètres d'Interactions Binaires (PIBs),  $m_{ij}$ ,  $l_{ij}$ ,  $l_{ji}$  et  $f_{ij}$ . Le dernier de ces paramètres,  $f_{ij}$ , est fonction de la température. Dans la mesure du possible, nous gardons les trois premiers paramètres constants pour un système fluide frigorigène – huile de lubrification donné, et nous faisons varier le dernier selon la température à laquelle la solubilité a été mesurée.

Pour déterminer ces 4 PIBs, on utilise l'algorithme d'optimisation de Nelder-Mead (Nelder and Mead, 1965). La procédure utilisée consiste à déterminer les 4 PIBs pour un système à une température donnée, puis de déterminer le 4<sup>e</sup> PIB pour les autres températures, en gardant les 3 premiers PIBs constants.

### i. HFC-32

Les solubilités du HFC-32 dans trois huiles (POE 80, SE 55 et SE 170) ont été mesurées à l'aide de la cellule d'équilibre présentée dans le chapitre II. Ces données ont été utilisées pour calculer les PIBs du modèle de Yokozeki et pour calculer les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur. Les résultats de ces mesures et de ces calculs sont présentés dans les figures IV. 5 à IV. 7 et dans les tableaux F. 1 à F. 3 de l'annexe F. Les équilibres liquide-liquide et liquide-liquide-vapeur ont été déterminés graphiquement.

#### 1. POE 80

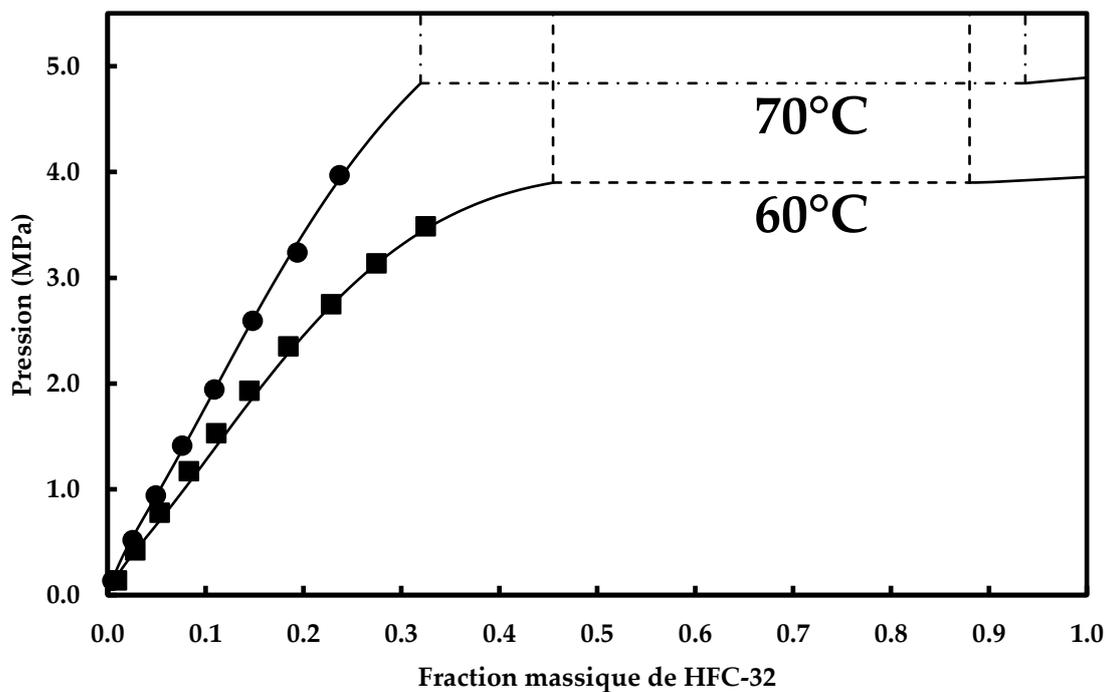


Figure IV. 5 : Diagrammes de phases du mélange HFC-32 – POE 80 à 60 et 70 °C. ■ : 60°C, ● : 70°C, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

## 2. SE 55

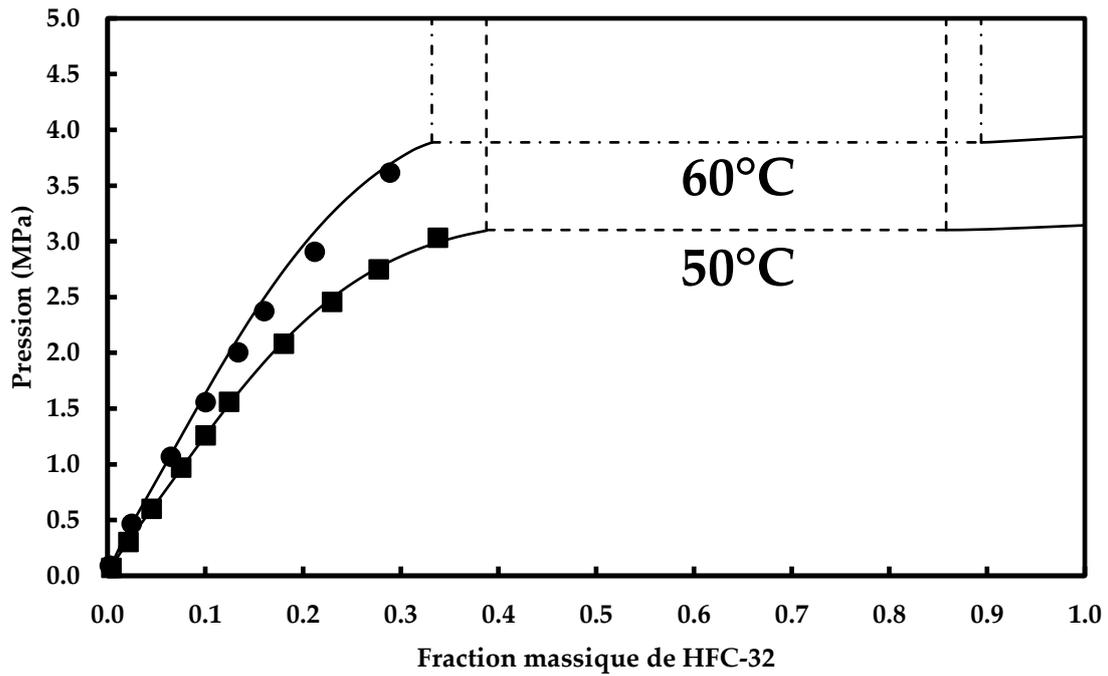


Figure IV. 6 : Diagrammes de phases du mélange HFC-32 – SE 55 à 50 et 60 °C. ■ : 50°C, ● : 60°C, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

## 3. SE 170

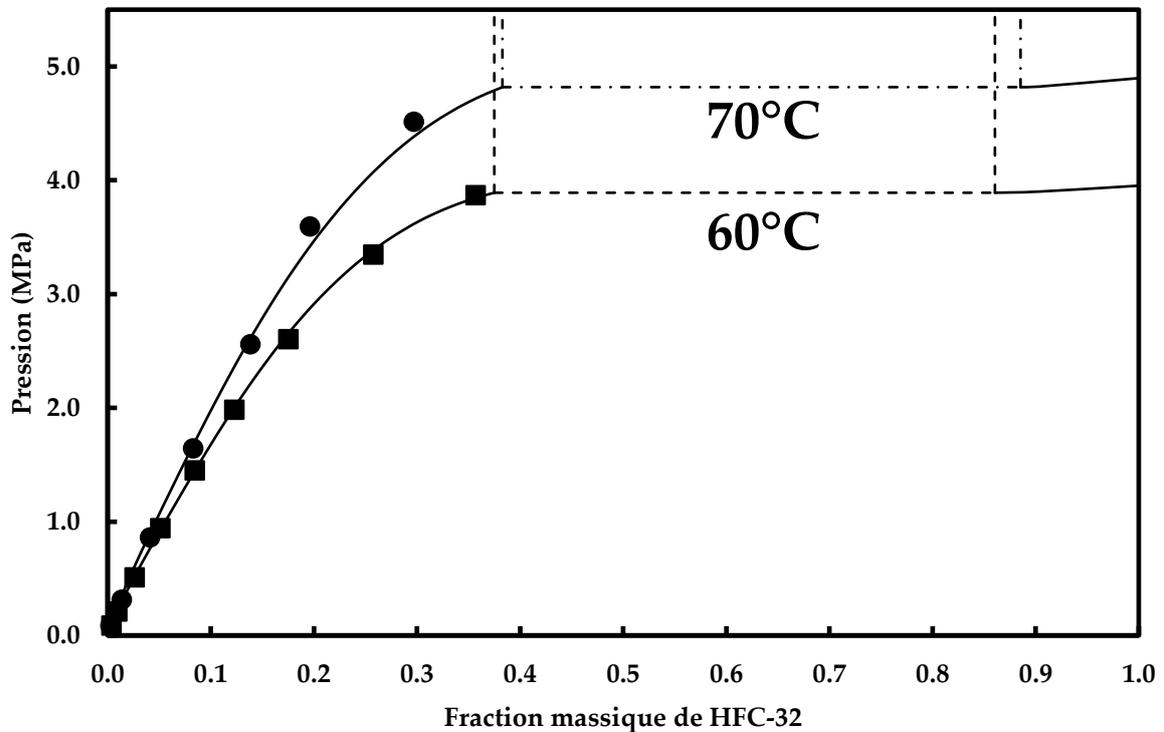


Figure IV. 7 : Diagrammes de phases du mélange HFC-32 – SE 170 à 60 et 70 °C. ■ : 60°C, ● : 70°C, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

## ii. HFC-134a

Les solubilités du HFC-134a dans trois huiles (POE 80, SE 55 et SE 170) ont été mesurées à l'aide de la cellule d'équilibre présentée dans le chapitre II. Ces données ont été utilisées pour calculer les PIBs du modèle de Yokozeki et pour calculer les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur. Les résultats de ces mesures et de ces calculs sont présentés dans les figures IV. 8 à IV. 10 et dans les tableaux F. 4 à F. 6 de l'annexe F. Les équilibres liquide-liquide et liquide-liquide-vapeur ont été déterminés graphiquement (voir Figure IV. 4).

### 1. POE 80

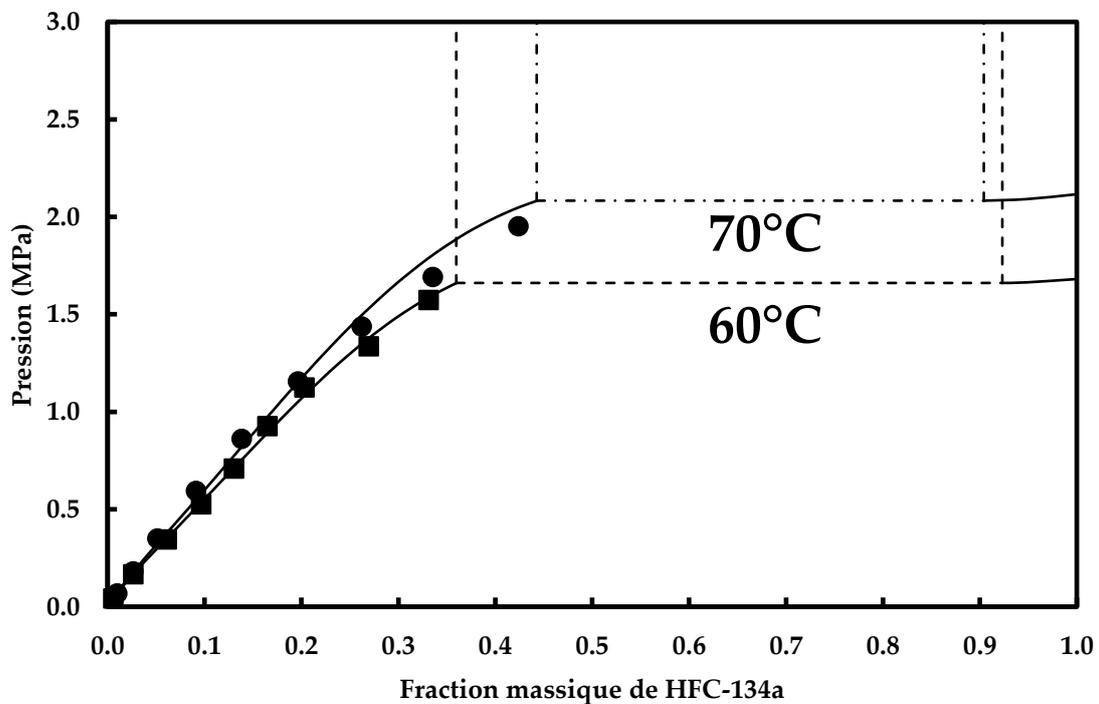


Figure IV. 8 : Diagrammes de phases du mélange HFC-134a – POE 80 à 60 et 70 °C. ■ : 60°C, ● : 70°C, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

## 2. SE 55

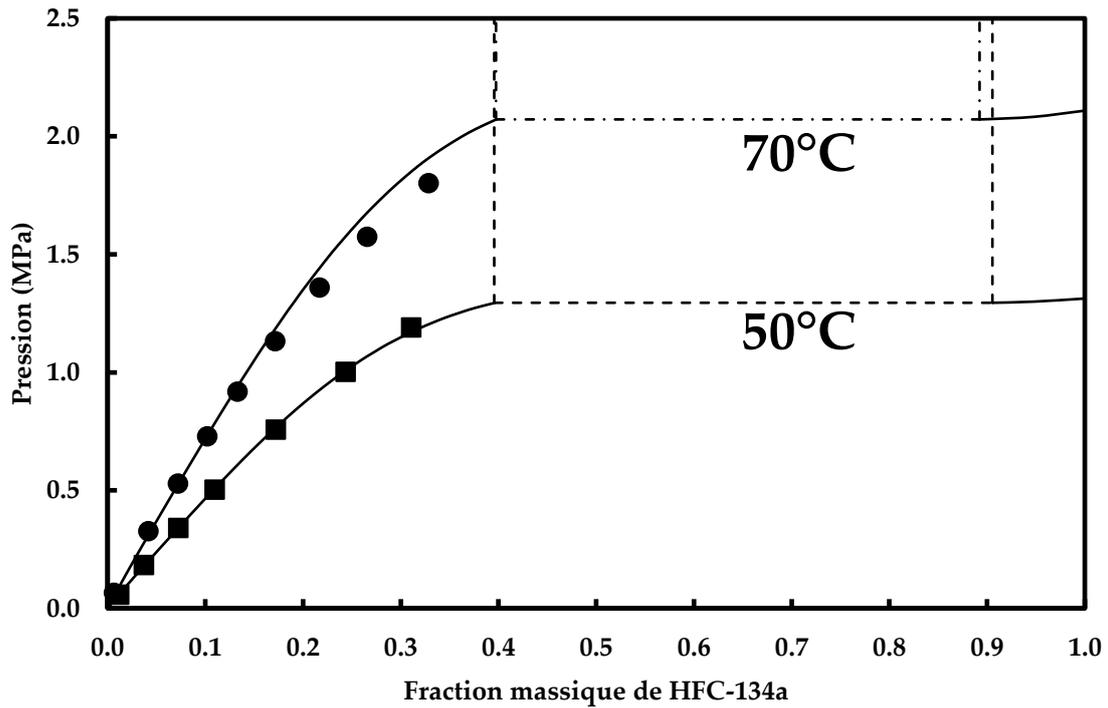


Figure IV. 9 : Diagrammes de phases du mélange HFC-134a – SE 55 à 50 et 70 °C. ■ : 50°C, ● : 70°C, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

## 3. SE 170

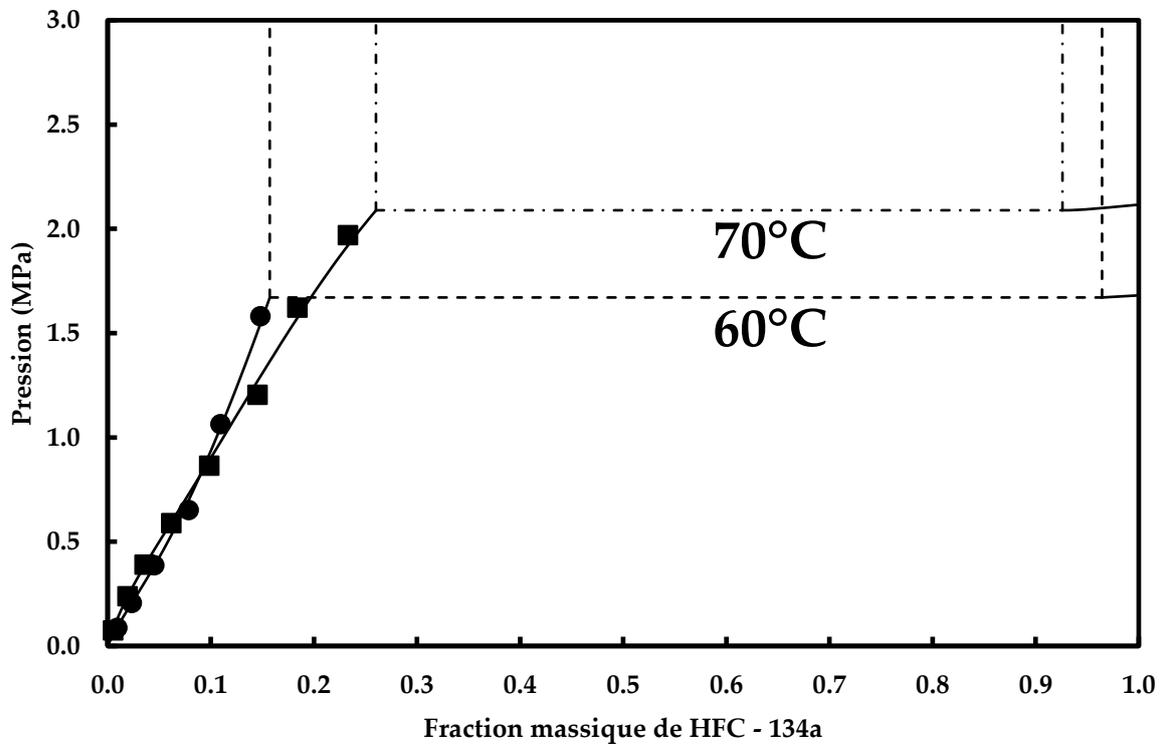


Figure IV. 10 : Diagrammes de phases du mélange HFC-134a – SE 170 à 60 et 70 °C. ■ : 60°C, ● : 70°C, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

### iii. HFO-1234yf

Les solubilités du HFO-1234yf dans trois huiles (POE 80, SE 55 et SE 170) ont été mesurées à l'aide de la cellule d'équilibre présentée dans le chapitre II. Ces données ont été utilisées pour calculer les PIBs du modèle de Yokozeki et pour calculer les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur. Les résultats de ces mesures et de ces calculs sont présentés dans les figures IV. 11 à IV. 13 et dans les tableaux F. 7 à F. 9 de l'annexe F. Les équilibres liquide-liquide et liquide-liquide-vapeur ont été déterminés graphiquement.

#### 1. POE 80

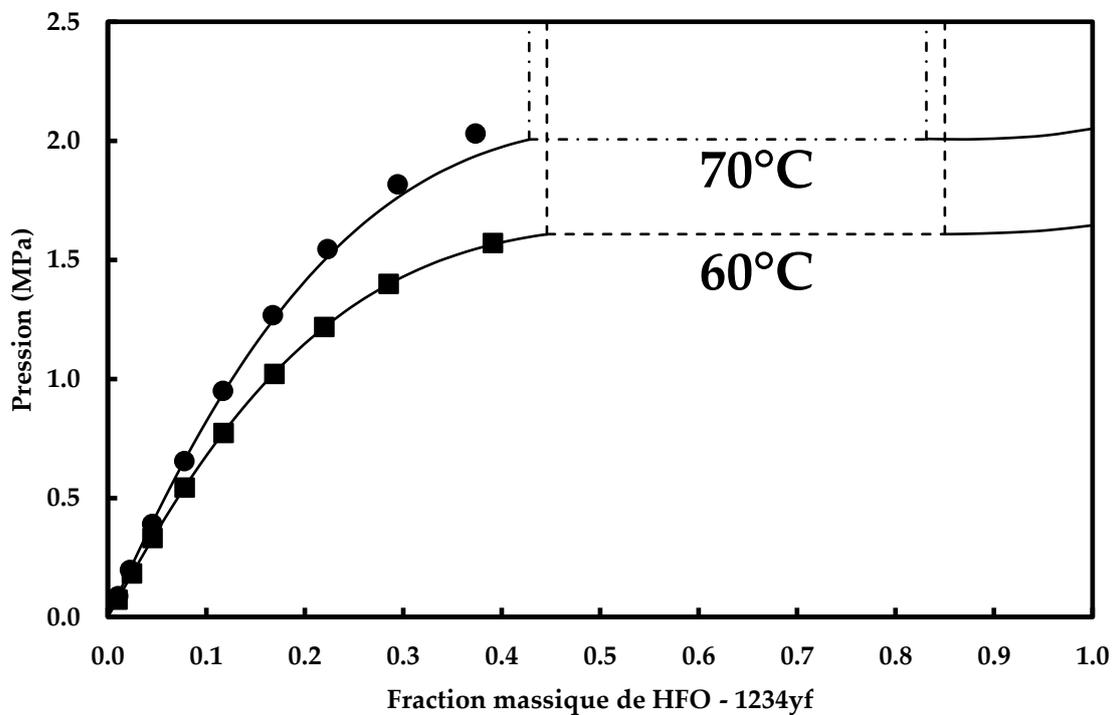


Figure IV. 11 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1234yf – POE 80 à 60 et 70 °C. ■ : 60°C, ● : 70°C, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

## 2. SE 55

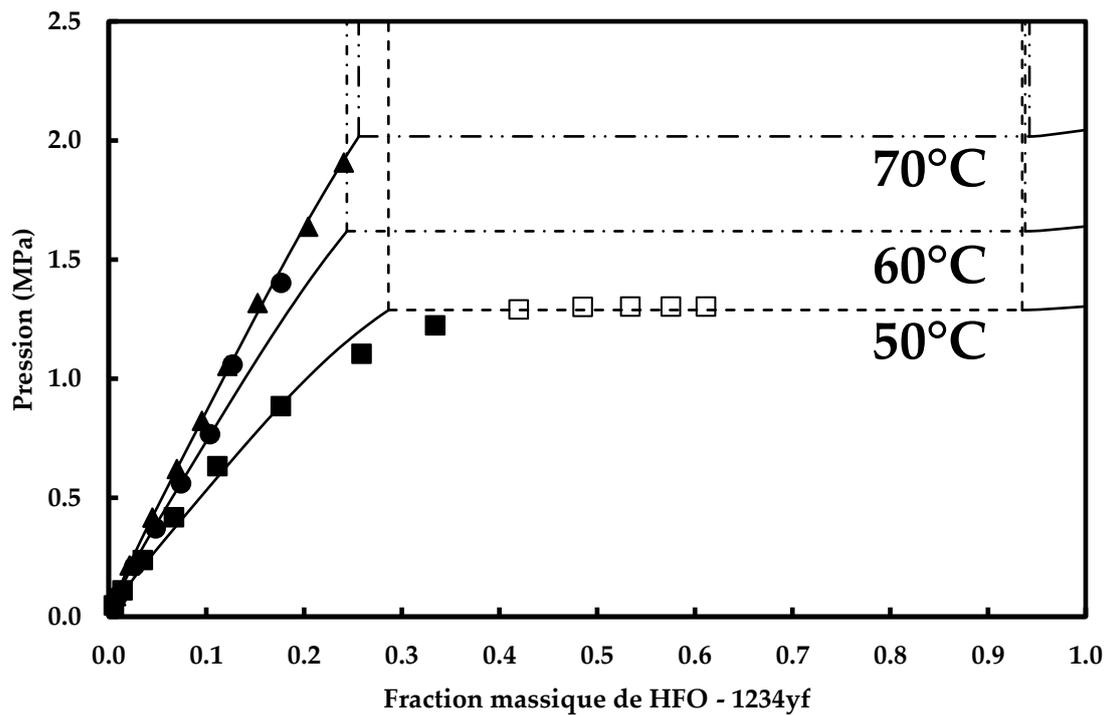


Figure IV. 12 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1234yf – SE 55 à 50, 60 et 70 °C. ■ : 50°C, ● : 60°C, ▲ : 70°C, □ : points incertains, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

Note : Aucun équilibre liquide-liquide-vapeur n'a été observé pour les mesures représentées par □. Il est parfois difficile d'observer deux phases liquides lorsque les deux phases ont des couleurs similaires. Il est aussi possible que ces mesures aient été perturbées par l'obstruction du capteur de pression.

### 3. SE 170

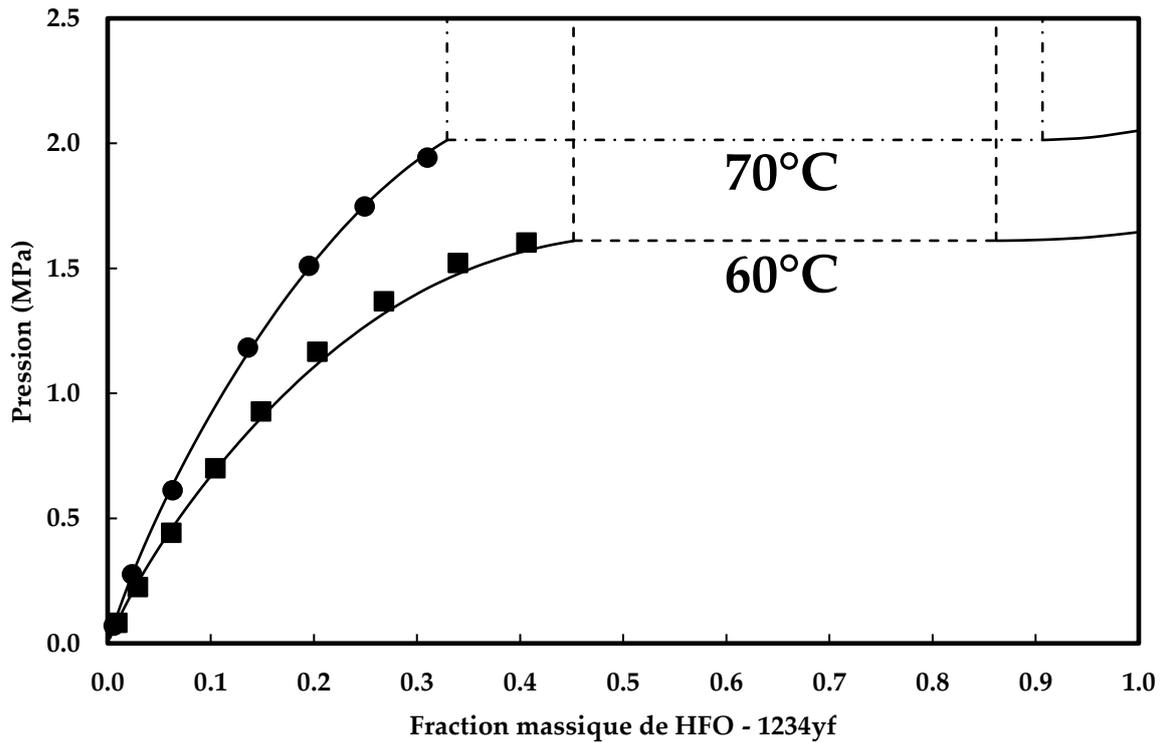


Figure IV. 13 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1234yf – SE 170 à 60 et 70 °C. ■ : 50°C, ● : 70°C, lignes : modèle.

#### iv. HFO-1336mzz(Z) - SE 220

La solubilité du HFO-1336mzz(Z) dans l'huile SE 220 a été mesurée à l'aide de la cellule d'équilibre présentée dans le chapitre II. Ces données ont été utilisées pour calculer les PIBs du modèle de Yokozeki et pour calculer les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur. Les résultats de ces mesures et de ces calculs sont présentés dans la figure IV. 14 et dans le tableau F. 10 de l'annexe F.

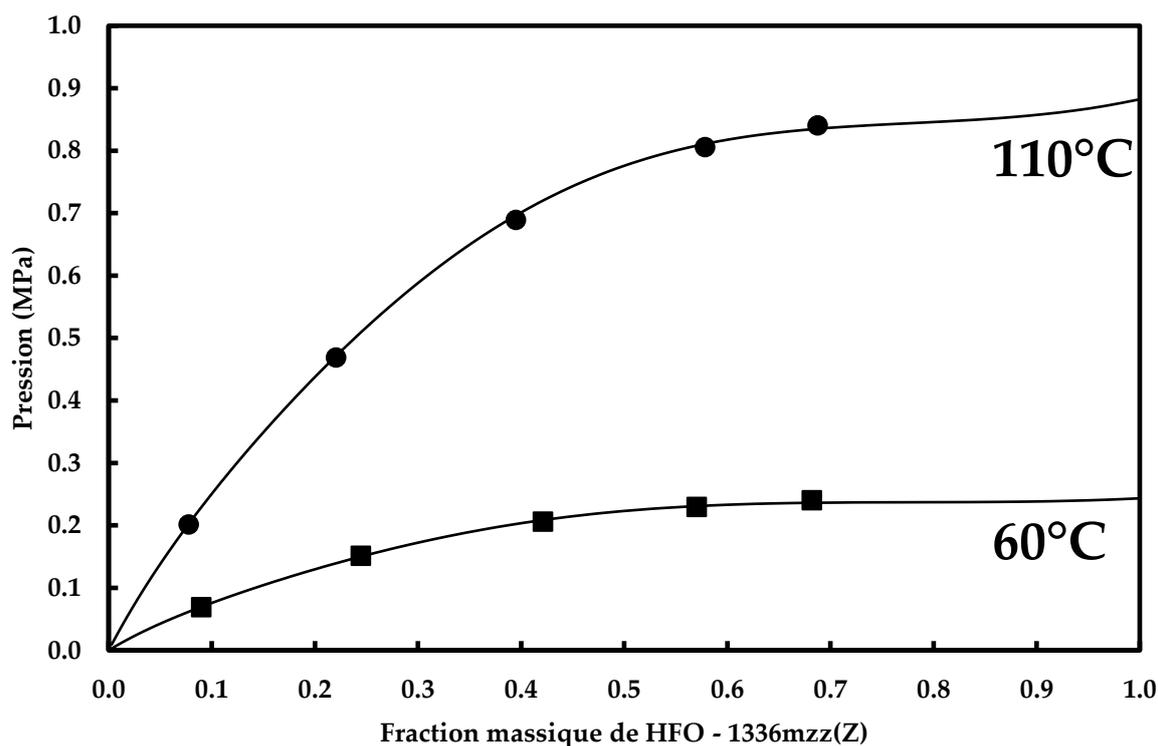


Figure IV. 14 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1336mzz(Z) – SE 220 à 60 et 110 °C. ■ : 60°C, ● : 110°C, lignes : modèle.

#### v. HFO-1233zd(E) - SE 220

La solubilité du HFO-1233zd(E) dans l'huile SE 220 a été mesurée à l'aide de la cellule d'équilibre présentée dans le chapitre II. Ces données ont été utilisées pour calculer les PIBs du modèle de Yokozeki et pour calculer les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur. Les résultats de ces mesures et de ces calculs sont présentés dans la figure IV. 15 et dans le tableau F. 11 de l'annexe F.

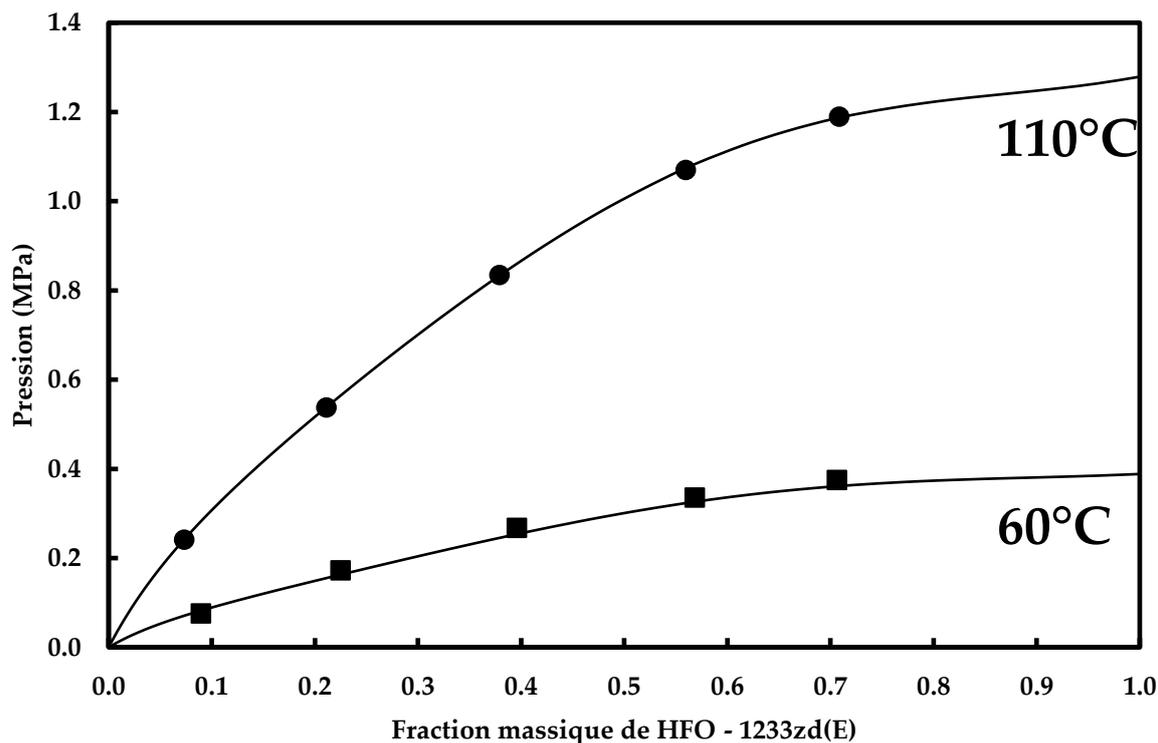


Figure IV. 15 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1233zd(E) – SE 220 à 60 et 110 °C. ■ : 60°C, ● : 110°C, lignes : modèle.

#### vi. HFO-1234ze(E)

Les solubilités du HFO-1234ze(E) dans cinq huiles (POE 80, SE 55, SE 170, POE 380 et POE 520) ont été mesurées à l'aide de la cellule d'équilibre présentée dans le chapitre II. Ces données ont été utilisées pour calculer les PIBs du modèle de Yokozeki et pour calculer les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur. Les résultats de ces mesures et de ces calculs sont présentés dans les figures IV. 16 à IV. 21 et dans les tableaux F. 12 à F. 16 de l'annexe F. Les équilibres liquide-liquide et liquide-liquide-vapeur ont été déterminés graphiquement.

### 1. POE 80

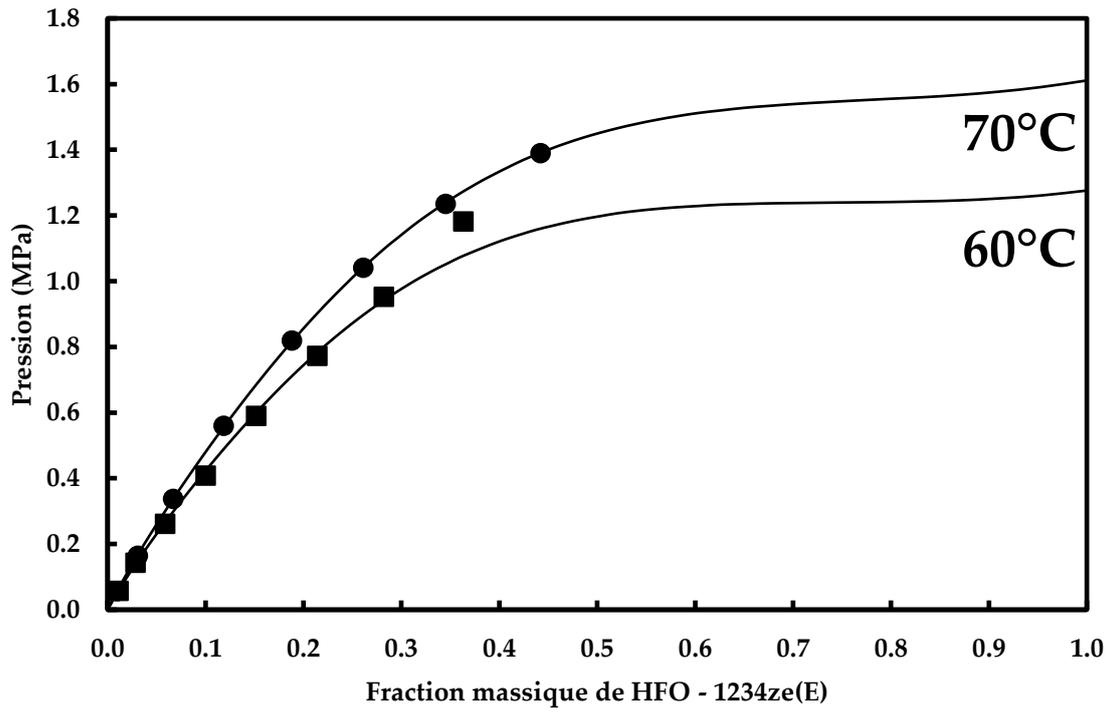


Figure IV. 16 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1234ze(E) –POE 80 à 60 et 70 °C. ■ : 60°C, ● : 70°C, lignes : modèle.

### 2. SE 55

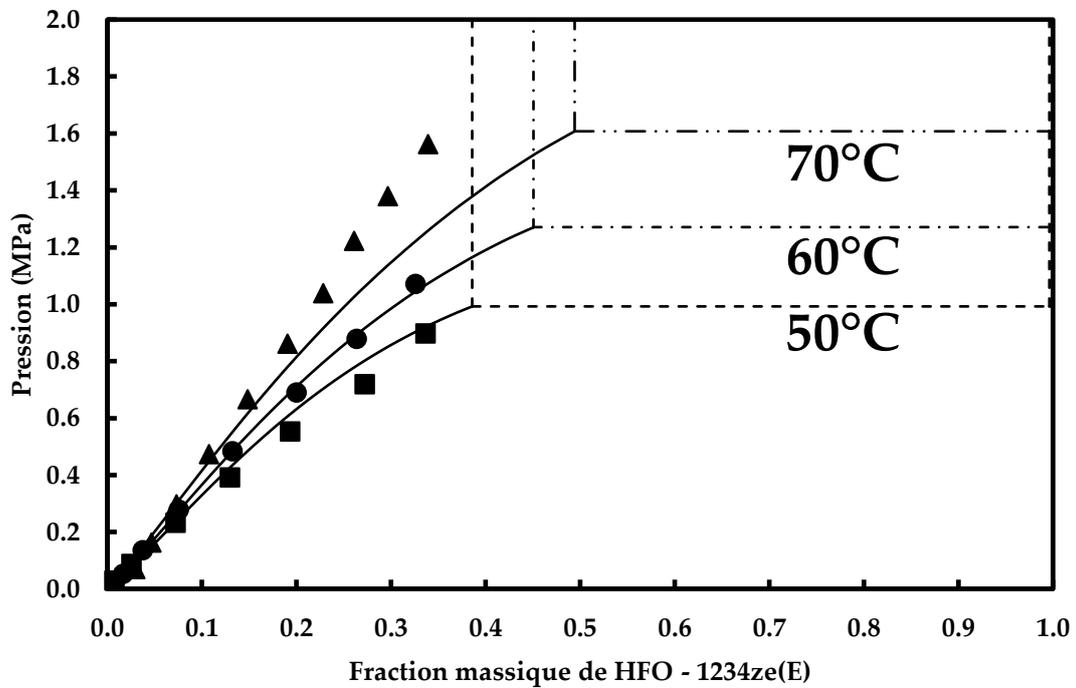


Figure IV. 17 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1234ze(E) –SE 55 à 50, 60 et 70 °C. ■ : 50°C, ● : 60°C, ▲ : 70°C, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

### 3. SE 170

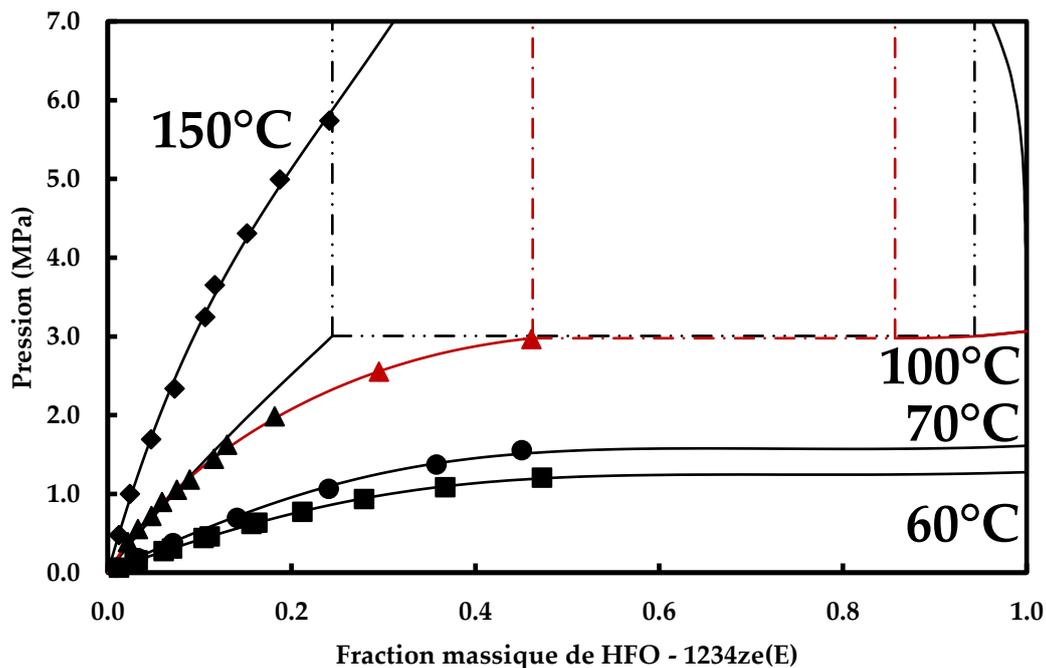


Figure IV. 18 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1234ze(E) –SE 170 à 60, 70, 100 et 150 °C. ■ : 60°C, ● : 70°C, ▲ : 100°C, ◆ : 150°C, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

Note : Puisque nous avons décidé de garder les trois premiers PIBs constants pour un même système fluide frigorigène – huile de lubrification, il arrive que certaines prédictions soient très éloignées des mesures expérimentales (Figure IV. 18 et Tableau IV. 2). Cependant, en s'affranchissant de cette restriction, la prédiction est plus proche des mesures effectuées. Ce résultat est affiché en rouge dans la Figure IV. 18 et le Tableau IV. 2).

### 4. POE 380

Lorsque la température d'étude dépasse la température critique du fluide frigorigène, la forme du diagramme de phases peut donner l'impression qu'il existe une pression de vapeur saturante pour le fluide frigorigène. Ce n'est bien sûr pas le cas, comme le montre la figure IV. 20, représentant un agrandissement du diagramme de phase proche du fluide frigorigène pur (composition massique égale à 1). La nature des mélanges fluide frigorigène-huile de lubrification donne l'impression que la courbe de rosée est confondue avec l'axe des ordonnées et des abscisses.

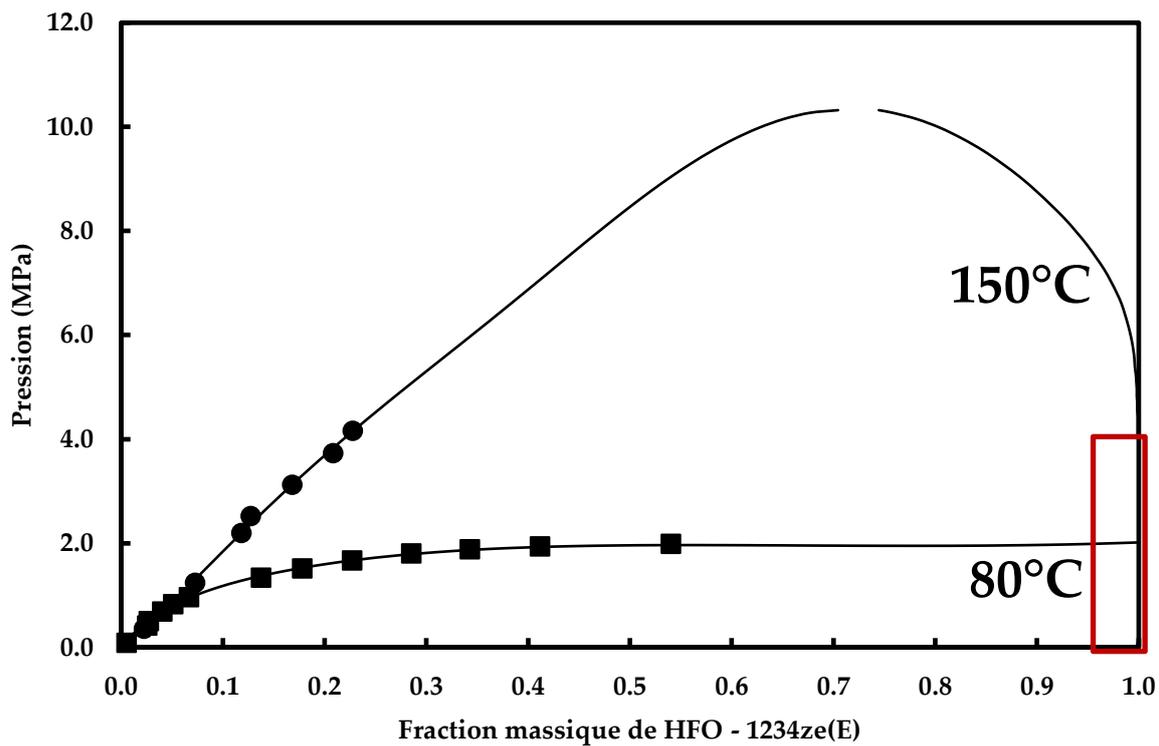


Figure IV. 19 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1234ze(E) – POE 380 à 80 et 150 °C. ■ : 80°C, ● : 150°C, lignes : modèle.

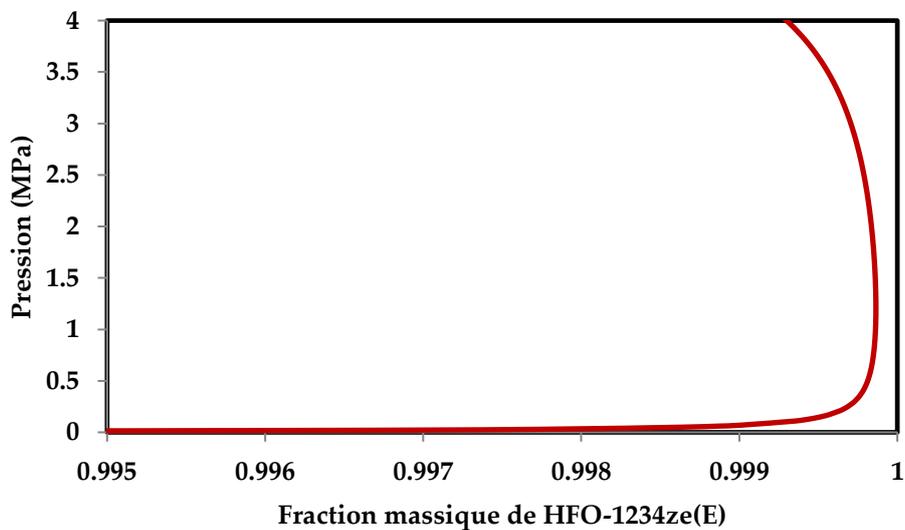


Figure IV. 20 : Fraction vapeur du mélange HFO-1234ze(E) – POE 380 à 150°C proche de 1.

## 5. POE 520

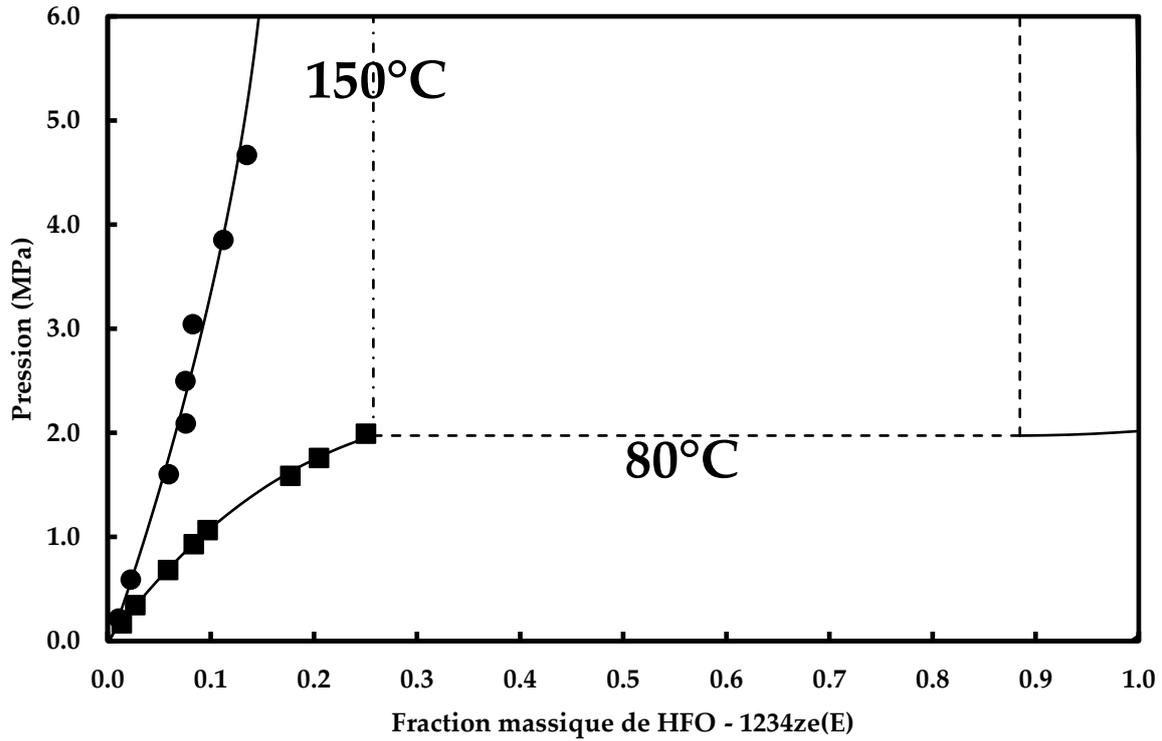


Figure IV. 21 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1234ze(E) – POE 520 à 80 et 150 °C. ■ : 80°C, ● : 150°C, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

Le Tableau IV. 2, ci-dessous, regroupe les PIBs des systèmes binaires étudiés ainsi que les déviations des calculs par rapport aux données mesurées (voir équations IV. 8 et IV. 9). Aucune corrélation pertinente n'a été trouvée entre la valeur des PIBs et les paramètres moléculaires qui peuvent être liés à la taille des molécules des fluides frigorigènes (facteur acentrique, masse molaire moléculaire, nombre d'atomes de carbone).

$$AAD(\%) = \frac{100}{N} \sum \frac{|P_{calc} - P_{exp}|}{P_{exp}} \quad \text{IV. 8}$$

$$BIAS(\%) = \frac{100}{N} \sum \frac{P_{calc} - P_{exp}}{P_{exp}} \quad \text{IV. 9}$$

Où  $P_{exp}$  est la pression mesurée et  $P_{calc}$  est la pression calculée.

Tableau IV. 2 : Paramètres d'interaction binaire des systèmes fluides frigorigènes – huiles de lubrification. En rouge : Calcul des paramètres sans contraintes.

Système	T °C	$m_{ij}$ /	$l_{ij}$ /	$l_{ji}$ /	$f_{ij}$ /	AAD %	BIAS %
<b>HFC-32</b>							
POE 80	60	-0.181874	0.234861	0.161175	1.19015	6.5	-1.3
	70	-0.181874	0.234861	0.161175	1.14781	2.1	0.15
SE55	50	-0.361875	0.318459	0.276185	1.33409	1.4	-0.037
	60	-0.361875	0.318459	0.276185	1.31352	9.0	-2.3
SE170	60	-0.233339	0.2377	0.198452	1.19241	1.2	0.20
	70	-0.233339	0.2377	0.198452	1.19581	4.7	0.20
<b>HFC – 134a</b>							
POE80	60	-0.258846	0.262202	0.218284	1.18712	1.9	-0.048
	70	-0.258846	0.262202	0.218284	1.21448	4.7	0.10
SE55	50	-0.236461	0.230715	0.20899	1.17369	1.3	-0.060
	70	-0.236461	0.230715	0.20899	1.16923	6.0	-0.30
SE170	60	0.172511	-0.0941589	-0.165203	0.680696	2.3	0.086
	70	0.161958	-0.129789	-0.195557	0.753268	2.3	0.20
<b>HFO – 1234yf</b>							
POE80	60	0.228061	-0.281962	-0.280019	0.730128	0.40	-0.010
	70	0.228061	-0.281962	-0.280019	0.728873	3.0	-0.30
SE55	50	0.178809	-0.161294	-0.207419	0.759457	12	2.0
	60	0.178809	-0.161294	-0.207419	0.743211	5.9	-1.4
	70	0.178809	-0.161294	-0.207419	0.746341	1.4	-0.030
SE170	60	-0.25824	0.217829	0.203375	1.19036	3.3	-0.45
	70	-0.25824	0.217829	0.203375	1.16462	1.3	0.0063
<b>HFO – 1336mzz(Z)</b>							
SE 220	60	-0.0390909	0.0823781	0.0410224	1.00136	0.88	-0.22
	110	-0.0390909	0.0823781	0.0410224	0.996853	0.58	0.31
<b>HFO – 1233zd(E)</b>							
SE 220	60	-0.0322544	0.104425	0.0218645	1.05948	5.1	-2.0
	110	-0.0322544	0.104425	0.0218645	1.0422	0.18	-0.0076
<b>HFO – 1234ze(E)</b>							
POE 80	60	-0.224969	0.209027	0.19076	1.18212	2.9	-0.47
	70	-0.224969	0.209027	0.19076	1.19807	0.52	-0.0016

SE 55	50	0.027116	0.462579	0.0099571	0.921405	11	-0.85
	60	0.027116	0.462579	0.0099571	0.939795	2.7	-0.11
	70	0.027116	0.462579	0.0099571	0.95393	17	-0.94
SE 170	60	0.207996	-0.220119	-0.248533	0.763554	0.91	0.23
	70	0.207996	-0.220119	-0.248533	0.758788	3.6	1.2
	100	0.207996	-0.220119	-0.248533	0.702807	899	892
	100	0.19566	-0.249413	-0.261226	0.740988	1.4	0.0023
	150	0.179743	-0.266521	-0.250915	0.725402	2.8	-0.11
POE 380	80	-0.462054	0.298295	0.290373	1.32424	5.1	3.7
	150	-0.353242	0.279173	0.29599	1.28353	2.2	-0.10
POE 520	80	-0.46219	0.316924	0.319084	1.31143	1.7	-0.065
	150	0.0501405	0.00616217	0.525492	0.77041	7.5	1.3

### 3. Viscosité cinématique

#### a. Corps purs : Huiles de lubrification

##### i. Masse volumique

La masse volumique des huiles de lubrification a été mesurée à pression atmosphérique entre 5 et 70°C (Figure IV. 22). Les résultats sont ensuite extrapolés jusqu'à 150°C en utilisant une relation linéaire :

$$\rho = AT + B \quad \text{IV-8}$$

Où  $\rho$  est la masse volumique exprimée en  $\text{g.cm}^{-3}$  avec  $T$ , la température en °C et A et B, les paramètres caractéristiques de l'huile, présentés dans le Tableau IV. 3.

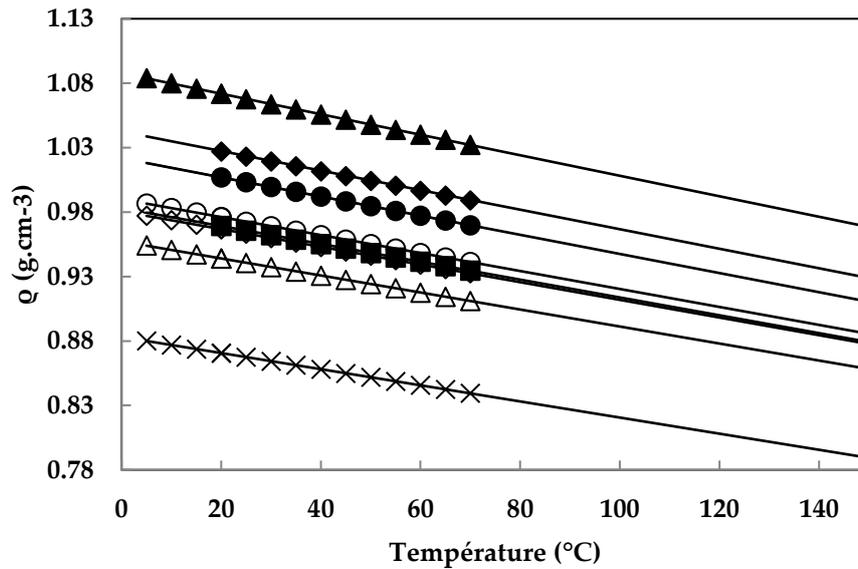


Figure IV. 22 : Masse volumique des huiles de lubrification en fonction de la température. ◆: Mobil POE 80, ●: Fuchs Reniso Triton SE 55, ■: Fuchs Reniso Triton SE 170, ▲ : Mobil Glygoyle 220, ○ : Fuchs Reniso Triton SE 220, ◇ : Fuchs POE 380, △ : Fuchs POE 520, x : Mobil SHC Elite 220.

Tableau IV. 3 : Paramètres pour calculer la masse volumique des huiles. Où  $\sigma$  est l'écart-type des paramètres A et B.

Huile	A $\text{g.cm}^{-3}.\text{°C}^{-1}$	B $\text{g.cm}^{-3}$	AAD %	BIAS %	$\sigma(\text{A})$ $\text{g.cm}^{-3}.\text{°C}^{-1}$	$\sigma(\text{B})$ $\text{g.cm}^{-3}$
Fuchs Reniso Triton SE 170	-0.00069219	0.98300433	0.0022	$2.3 \cdot 10^{-7}$	$5.2 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$
Fuchs Reniso Triton SE 55	-0.00074239	1.02178677	0.0033	$2.8 \cdot 10^{-7}$	$8.2 \cdot 10^{-7}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$
Fuchs SE 220	-0.00069711	0.99007102	0.0073	$-5.5 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$4.7 \cdot 10^{-5}$
Fuchs POE 380	-0.00068580	0.98049772	0.0072	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$
Fuchs POE 520	-0.00066005	0.95723227	0.0088	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$5.3 \cdot 10^{-5}$
Mobil POE 80	-0.00075798	1.04252823	0.0041	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$5.2 \cdot 10^{-5}$
Mobil Glygoyle 220	-0.00079537	1.08773444	0.011	$-2.6 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$7.3 \cdot 10^{-5}$
Mobil SHC Elite 220	-0.00062556	0.88315373	0.0047	$6.5 \cdot 10^{-6}$	$6.5 \cdot 10^{-7}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$

## ii. Viscosité cinématique

La viscosité cinématique des huiles pures retenues pour le projet TRANSPAC est corrélée d'après l'équation d'Ubbelohde-Walther (équation IV-9 et Figure IV. 23) et donne des résultats avec une déviation inférieure à 0.5% (Tableau IV. 4). Les données expérimentales sont fournies par le fabricant, Fuchs. Toutes les viscosités cinématiques des huiles pures, mesurées et calculées, se trouvent en annexe G.

$$\ln(\ln(\nu + 0.7)) = A + B \ln(T) \quad \text{IV-9}$$

Avec  $\nu$  en  $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$  et  $T$  en K.

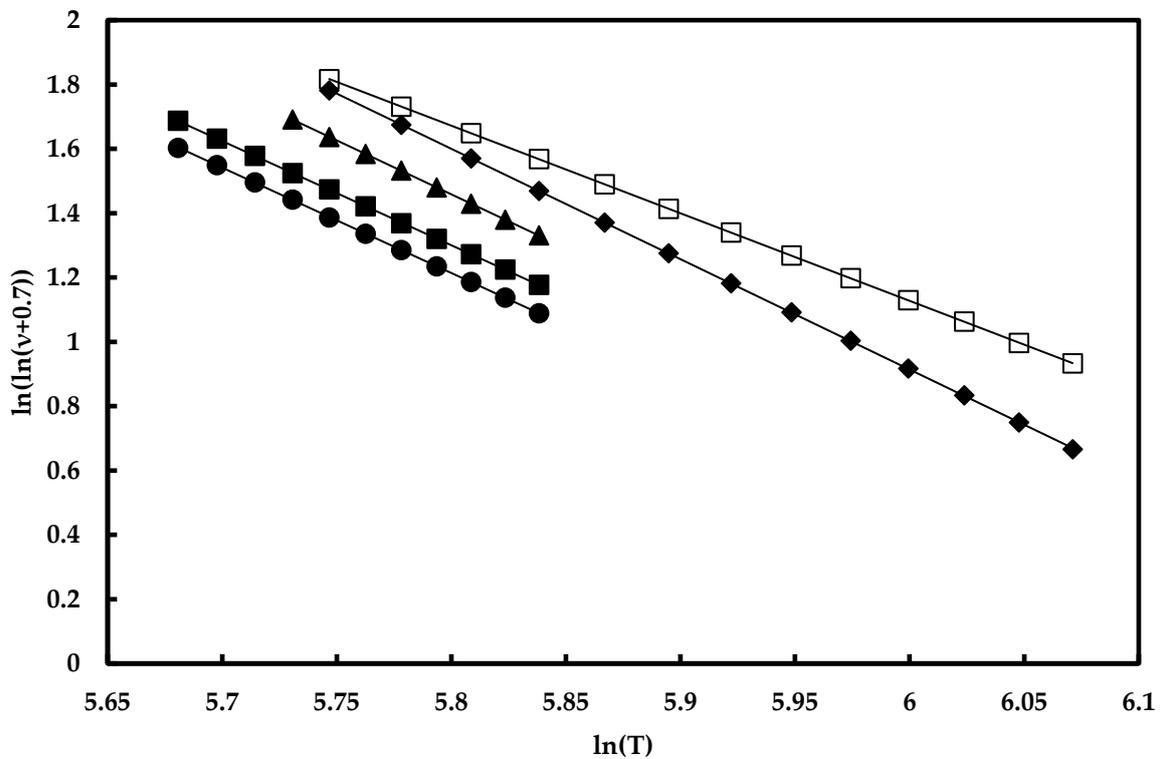


Figure IV. 23 : Corrélation par l'équation d'Ubbelohde-Walther de la viscosité cinématique de cinq huiles Fuchs. ■ : POE 80, ● : SE 55, ▲ : SE 170, ◆ : POE 380, □ : POE 520, lignes : Corrélation.

Tableau IV. 4 : Paramètres de l'équation d'Ubbelohde-Walther des huiles pures. Où  $\sigma$  est l'écart-type des paramètres A et B.

Huile	A	B	$\sigma(A)$	$\sigma(B)$	AAD %	BIAS %
POE 80	20.08	-3.2387	0.0059	0.034	0.3	-0.002
SE 55	20.20	-3.2739	0.0063	0.036	0.3	0.0008
SE 170	20.91	-3.3536	0.0058	0.034	0.2	-0.0005
POE 380	21.50	-3.4308	0.0019	0.011	0.4	0.02
POE 520	17.46	-2.7224	0.0045	0.027	0.2	0.007

## b. Mélanges

La viscosité cinématique des mélanges HFO-124ze(E) – POE 380/POE 520 est calculée à partir des mesures de masse volumique et de viscosité dynamique de mélange. A partir de la viscosité cinématique de mélange et de l'énergie libre de Gibbs d'excès, nous calculons le paramètre  $\sigma$  afin d'essayer de trouver une corrélation permettant de le calculer en fonction de la composition du mélange.

Remarque : Nous n'utilisons pas l'énergie libre d'Helmholtz d'excès ( $A^E$ ) comme suggéré par (Macías-Salinas et al., 2009) car le volume d'excès ( $V^E$ ) est négligeable (Figure IV. 24). La différence entre l'énergie libre d'Helmholtz d'excès et l'énergie libre de Gibbs d'excès ( $G^E$ ) correspond à la pression (équation IV-10).

$$\frac{A^E}{RT} = \frac{G^E}{RT} - \frac{PV^E}{RT} \quad \text{IV-10}$$

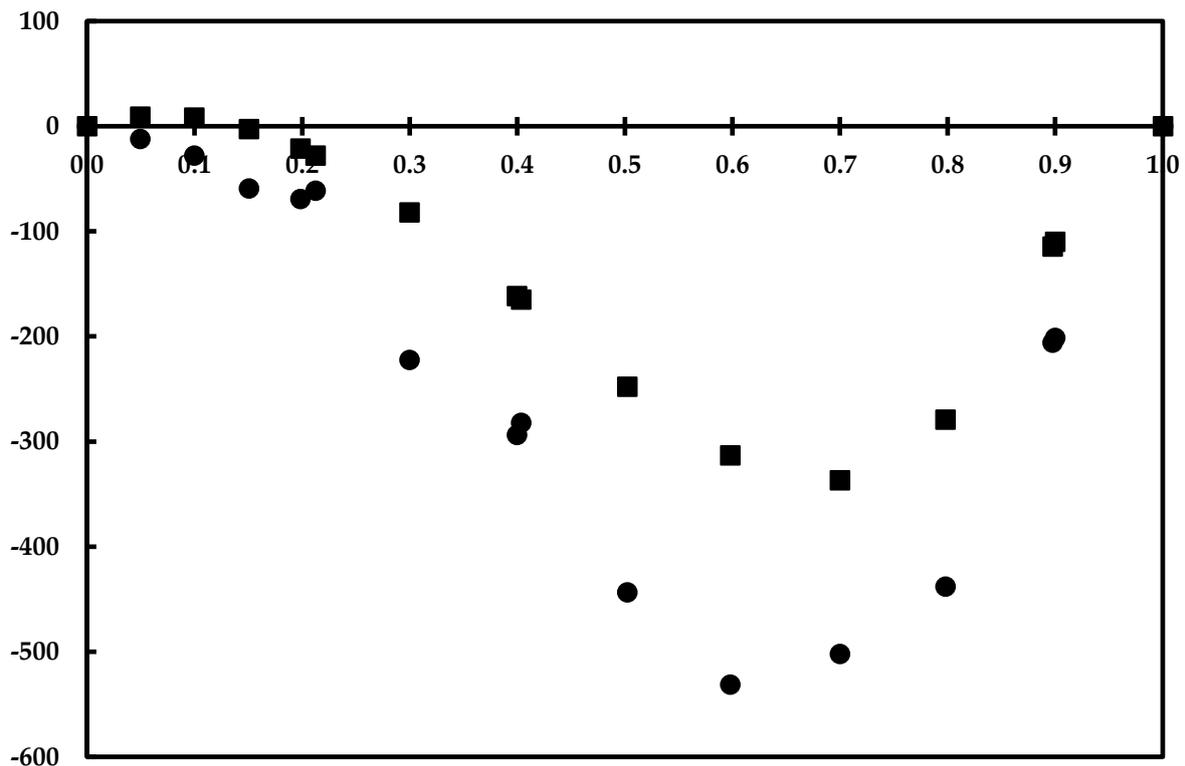


Figure IV. 24 : Énergie libre d'Helmholtz d'excès et énergie libre de Gibbs d'excès du système HFO-1336mzz(Z) à 278.15 K et 1 atm. ■ :  $G^E$  (d'après mesures), ● :  $A^E$  (d'après extrapolation avec le modèle de Yokozeki).

### i. HFO-1234ze(E) - POE 380

Les résultats des mesures de viscosité dynamique et de masse volumique, ainsi que la viscosité cinématique de mélange résultante sont présentés dans le Tableau IV. 5. Les détails du calcul du paramètre  $\sigma$  sont présentés dans le Tableau IV. 6.

Tableau IV. 5: Résultats des mesures de masse volumique et de viscosité dynamique du mélange HFO-1234ze(E) – POE 380.

$x_{ref}$	<b>T</b> <i>K</i>	<b>P</b> <i>MPa</i>	$\eta$ <i>mPa.s</i>	$\rho$ <i>g.cm<sup>-3</sup></i>	$\nu$ <i>mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup></i>
0.0849	332.93	6.0407	122.5	1.083	101
0.0849	353.31	5.5719	49.3	1.069	43
0.0849	373.49	5.6028	23.3	1.054	23
0.0849	393.35	5.6231	12.1	1.039	14
0.0849	423.10	5.6012	5.1	1.016	9.3
0.212	333.43	5.5486	76.3	1.083	63
0.212	353.31	5.7313	34.2	1.069	31
0.212	373.49	5.7568	16.7	1.054	18
0.212	393.54	5.6241	9.0	1.039	12
0.212	424.29	5.6409	3.9	1.016	8.3
0.317	333.42	5.1267	49.8	1.083	43
0.317	353.32	5.6189	23.2	1.069	22
0.317	373.19	5.6623	12.1	1.055	14
0.317	393.06	5.5714	6.8	1.039	10
0.317	423.32	5.5324	3.0	1.016	7.6
0.502	333.43	5.6073	19.4	1.084	19
0.502	353.31	5.9339	10.7	1.070	13
0.502	373.20	5.9170	6.4	1.055	9.9
0.502	393.06	5.9100	4.0	1.040	8.2
0.502	423.31	5.8902	2.0	1.016	6.8
0.702	334.92	5.7896	5.3	1.085	8.8
0.702	354.81	5.8075	3.4	1.071	7.5
0.702	374.69	5.8593	2.4	1.056	6.9
0.702	394.56	5.7488	1.6	1.041	6.4
0.702	424.32	5.8373	1.0	1.017	6.0

U ( $\eta$ , k=2) = 0.6 mPa.s, U( $\rho$ , k=2) = 0.0003 g.cm<sup>-3</sup>, U( $\nu$ , k=2) = 1 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, U(T, k = 2) = 0.003 K, U(P, k = 2) = 0.005 MPa.

Tableau IV. 6 : Résultats du calcul de  $\sigma$  du mélange HFO-1234ze(E) – POE 380.

Mesures			Calculs				
T K	x <sub>ref</sub>	v <sub>exp</sub> mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	v <sub>oil</sub> mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	v <sub>ref</sub> mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	v <sub>id</sub> mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	G <sup>E</sup> J.mol <sup>-1</sup>	$\sigma$
332.93	0.0849	101	123	0.119	68	311	-3.51
333.43	0.212	63	120	0.119	28	684	-3.37
333.42	0.317	43	120	0.119	13	912	-3.52
333.43	0.502	19	120	0.119	3.7	1146	-3.99
334.92	0.702	8.8	111	0.117	0.9	1138	-5.57
353.31	0.0849	43	50	0.100	30	304	-3.55
353.31	0.212	31	50	0.100	13	670	-3.67
353.32	0.317	22	50	0.100	7.0	895	-3.84
353.31	0.502	13	50	0.100	2.2	1128	-4.61
354.81	0.702	7.5	47	0.0992	0.62	1129	-6.50
373.49	0.0849	23	25	0.0823	15	671	-1.83
373.49	0.212	18	25	0.0823	7.4	1130	-2.40
373.19	0.317	14	25	0.0826	4.1	1335	-2.89
373.20	0.502	9.9	25	0.0826	1.4	1444	-4.17
374.69	0.702	6.9	24	0.0810	0.44	1265	-6.76
393.35	0.0849	14	14	0.0687	9.2	663	-2.24
393.54	0.212	12	14	0.0689	4.6	976	-3.21
393.06	0.317	10	15	0.0688	2.7	1021	-4.35
393.06	0.502	8.2	15	0.0688	1.0	920	-7.51
394.56	0.702	6.4	14	0.0668	0.33	766	-12.7
423.10	0.0849	9.3	7.6	0.0706	5.1	717	-2.92
423.29	0.212	8.3	7.4	0.0706	2.8	1071	-3.63
423.32	0.317	7.6	7.6	0.0706	1.7	1131	-4.64
423.31	0.502	6.8	7.6	0.0706	0.72	1036	-7.62
423.32	0.702	6.0	7.4	0.0707	0.28	853	-12.7

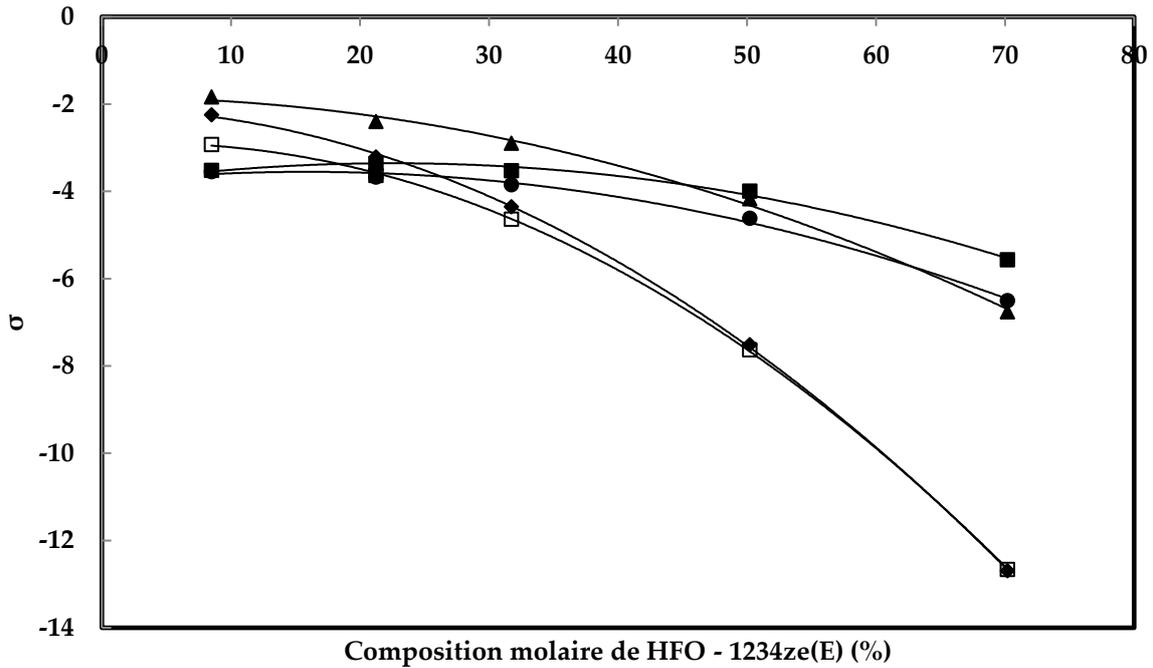


Figure IV. 25 : Coefficient de proportionnalité  $\sigma$  en fonction de la composition en HFO – 1234ze(E). ■ : 60°C, ● : 80°C, ▲ : 100°C, ◆ : 120°C, □ : 150°C.

Nous avons calculé le paramètre  $\sigma$  du modèle d'Eyring selon :

$$\sigma = -\frac{RT}{G^E} \ln \left( \frac{\eta V^{EXP}}{\eta V^{ID}} \right) \quad \text{III-120}$$

D'après le calcul de la viscosité cinématique :

$$\eta V = (\eta V)^{ID} e^{\left( -\frac{\sigma G^E}{RT} \right)} \quad \text{IV-11}$$

Le paramètre  $\sigma$  est tracé en fonction de la composition molaire de HFO-1234ze(E) (Figure IV. 25 à IV. 27). Pour toutes les températures, le paramètre  $\sigma$  diminue lorsque la composition molaire du fluide frigorigène augmente. Cette diminution semble plus importante lorsque la température augmente. La valeur du paramètre  $\sigma$ , lorsque la température est supérieure à la température critique du fluide frigorigène, est très proche, qu'elle que soit la température (Figure IV. 27).

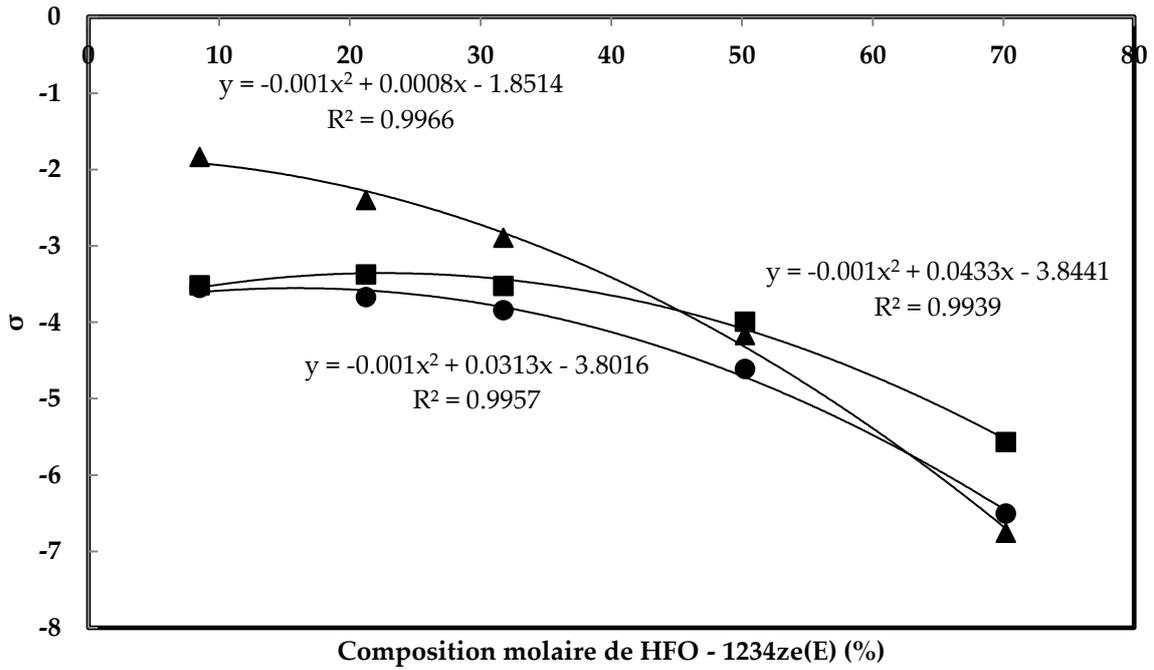


Figure IV. 26 : Coefficients de proportionnalité en fonction de la composition de HFO – 1234ze(E) pour des températures inférieures à la température critique du fluide frigorigène. ■ : 60°C, ● : 80°C, ▲ : 100°C.

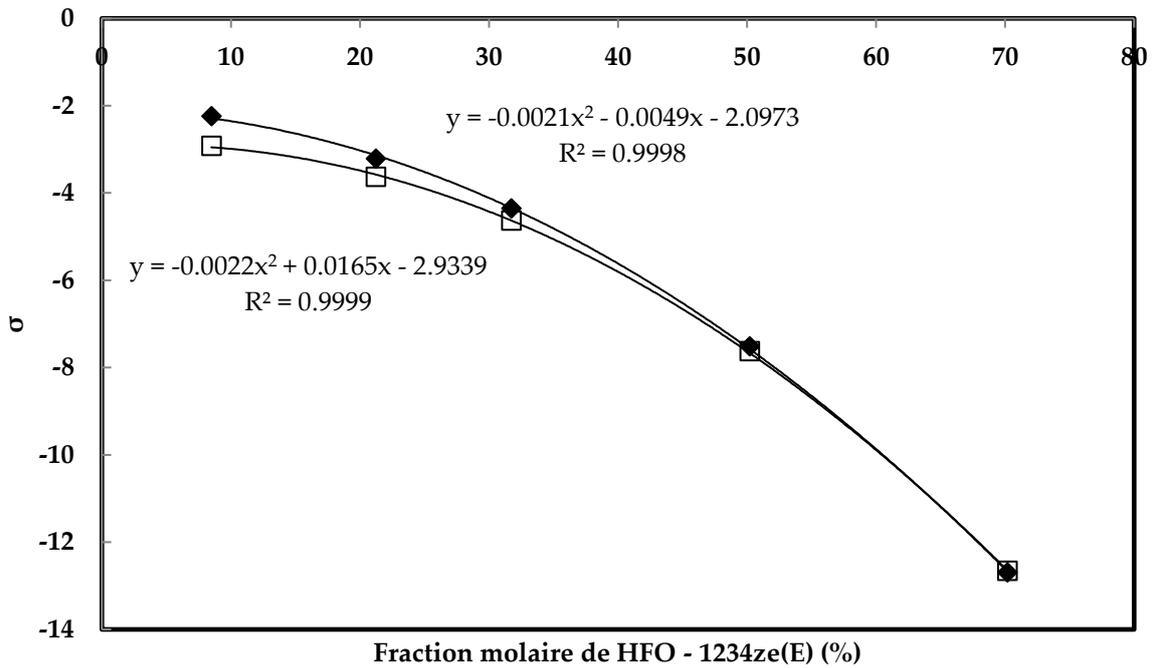


Figure IV. 27 : Coefficients de proportionnalité du mélange HFO-1234ze(E) – POE 380 en fonction de la composition de HFO – 1234ze(E) pour des températures supérieures à la température critique du fluide frigorigène. ◆ : 120°C, □ : 150°C.

ii. HFO-1234ze(E) - POE 520

Les résultats des mesures de viscosité dynamique et de masse volumique, ainsi que la viscosité cinématique de mélange résultante sont présentés dans le Tableau IV. 7. Les détails du calcul du paramètre  $\sigma$  sont présentés dans le Tableau IV. 8.

Tableau IV. 7: Résultats des mesures de masse volumique et de viscosité dynamique du mélange HFO-1234ze(E) – POE 520.

$x_{ref}$	<b>T</b> <i>K</i>	<b>P</b> <i>MPa</i>	$\eta$ <i>mPa.s</i>	$\rho$ <i>g.cm<sup>-3</sup></i>	$\nu$ <i>mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup></i>
0.0872	333.43	5.5693	166.2	1.082	145
0.0872	353.32	5.6214	78.2	1.068	65
0.0872	373.20	5.6261	39.9	1.054	36
0.0872	393.07	5.6440	21.5	1.039	22
0.0872	423.11	5.5815	9.1	1.015	14
0.0970	333.43	1.8904	161.0	1.081	140
0.0970	353.33	2.2422	76.3	1.067	64
0.0970	373.22	2.3865	38.5	1.052	35
0.0970	393.09	2.3143	20.8	1.037	22
0.0970	423.02	2.3085	9.0	1.013	14
0.207	333.43	5.3364	129.0	1.082	109
0.207	353.32	5.6010	62.1	1.068	52
0.207	373.19	5.6299	32.6	1.054	30
0.207	393.07	5.6154	18.2	1.039	20
0.207	423.14	5.5675	7.8	1.016	13
0.341	333.42	3.1261	89.6	1.081	74
0.341	353.31	3.2036	43.2	1.068	38
0.341	373.19	3.2049	23.3	1.053	23
0.341	393.06	3.9744	13.6	1.039	17
0.341	423.10	4.8199	6.5	1.015	12
0.495	333.44	5.2960	50.0	1.083	42
0.495	353.32	5.4531	26.1	1.069	25
0.495	373.20	5.4535	15.0	1.053	18
0.495	393.06	5.4361	9.2	1.039	14
0.495	423.10	5.4299	4.5	1.016	11
0.639	333.43	5.2787	29.5	1.083	27
0.639	353.33	5.6365	16.7	1.069	18
0.639	373.21	5.5798	9.9	1.053	14

0.639	393.09	5.5860	6.2	1.039	12
0.639	422.84	5.5424	3.3	1.016	10

$U(\eta, k=2) = 0.6 \text{ mPa.s}$ ,  $U(\rho, k=2) = 0.0003 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $U(v, k=2) = 1 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $U(T, k = 2) = 0.003 \text{ K}$ ,  $U(P, k = 2) = 0.005 \text{ MPa}$ .

Tableau IV. 8 : Résultats du calcul de  $\sigma$  du mélange HFO-1234ze(E) – POE 520.

Mesures			Calculs				
T K	Xref	Vexp $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$	Voil $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$	Vref $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$	vID $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$	G <sup>E</sup> $\text{J.mol}^{-1}$	$\sigma$
333.43	0.0872	145	178	0.119	94	169	-7.06
333.43	0.0970	140	178	0.119	88	189	-6.87
333.43	0.207	109	178	0.119	39	399	-7.07
333.42	0.341	74	179	0.119	15	648	-6.93
333.44	0.495	42	178	0.119	4.8	894	-6.75
333.43	0.639	27	178	0.119	1.7	1054	-7.35
353.32	0.0872	65	83	0.100	46	625	-1.62
353.33	0.0970	64	83	0.100	43	329	-3.46
353.32	0.207	52	83	0.100	21	405	-6.69
353.31	0.341	38	83	0.100	8.4	652	-6.77
353.32	0.495	25	83	0.100	3.0	893	-6.98
353.33	0.639	18	83	0.100	1.1	1048	-7.82
373.65	0.0872	36	44	0.0821	26	661	-1.57
373.22	0.0970	35	45	0.0826	24	703	-1.57
373.19	0.207	30	45	0.0826	12	1017	-2.77
373.19	0.341	23	45	0.0826	5.2	1169	-3.99
373.20	0.495	18	45	0.0826	3.0	1179	-5.73
373.21	0.639	14	45	0.0826	0.80	1079	-8.23
393.07	0.0872	22	27	0.0689	16	489	-2.29
393.09	0.0970	22	27	0.0689	15	527	-2.36
393.07	0.207	20	27	0.0689	7.8	799	-3.85
393.06	0.341	17	27	0.0688	3.5	888	-5.77
393.06	0.495	14	27	0.0688	1.4	779	-9.56
393.09	0.639	12	27	0.0689	0.59	-373	26.09
423.11	0.0872	14	14	0.0706	9.0	561	-2.72
423.02	0.0970	14	14	0.0705	8.6	603	-2.81
423.14	0.207	13	14	0.0706	4.8	905	-3.89
423.10	0.341	12	14	0.0706	2.3	1009	-5.73
423.10	0.495	11	14	0.0706	1.0	942	-8.71
422.84	0.639	9.8	14	0.0705	0.48	226	-46.87

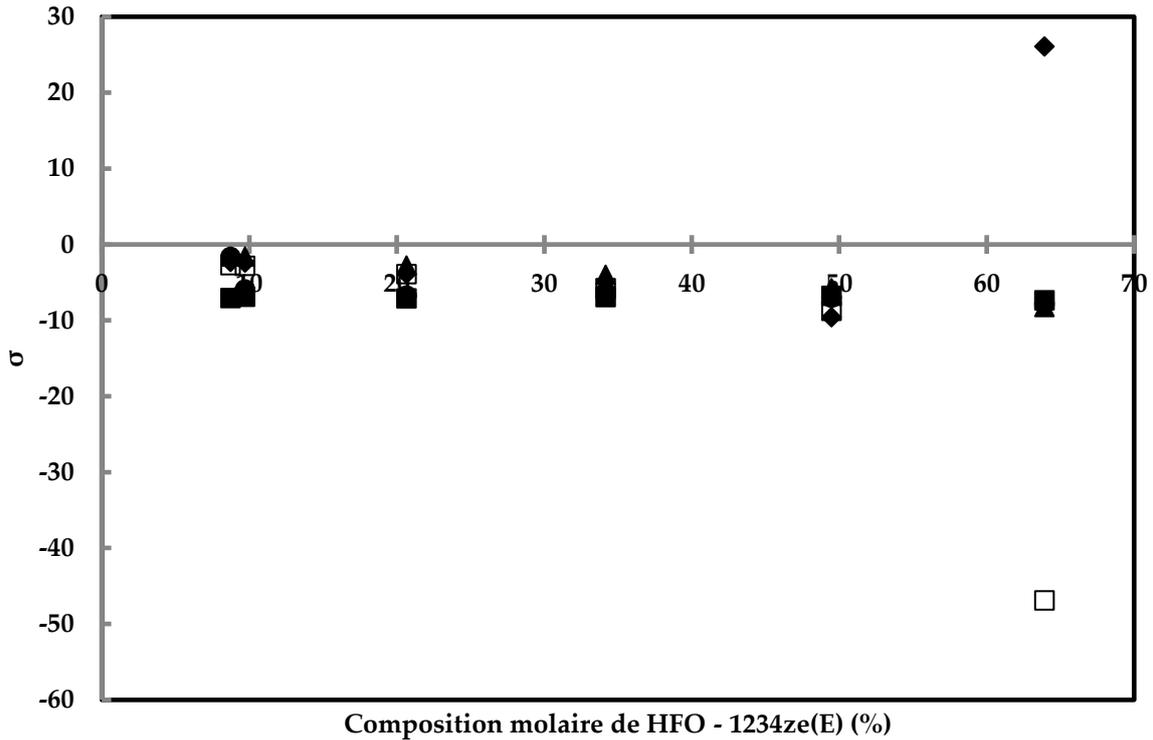


Figure IV. 28 : Coefficient de proportionnalité  $\sigma$  du mélange HFO-1234ze(E) – POE 520 en fonction de la composition en HFO – 1234ze(E). ■ : 60°C, ● : 80°C, ▲ : 100°C, ◆ : 120°C, □ : 150°C.

Le paramètre  $\sigma$  est tracé en fonction de la composition molaire de HFO-1234ze(E) (Figure IV. 28). Nous remarquons deux valeurs particulières à une composition de 63.9% de fluide frigorigène. L'une, à 120°C, est la seule valeur positive de  $\sigma$ . L'autre, à 150°C, est négative et très élevée par rapport aux autres.

Le modèle développé par Eyring est dépendant du modèle thermodynamique utilisé pour calculer l'énergie libre de Gibbs d'excès,  $G^E$ . Or, le modèle de Yokozeki utilisé pour calculer  $G^E$  est dépendant de la température. Nous disposons des paramètres d'interaction binaires (PIBs) pour une température inférieure à la température critique du HFO-1234ze(E) (80°C, subcritique) et pour une température supérieure (150°C, supercritique). Les valeurs de  $G^E$  aux températures subcritiques et aux températures supercritiques ont été calculées avec les jeux de PIBs subcritique et supercritique, respectivement. La dépendance en température de  $G^E$  n'est pas totalement respectée. En conséquence, les valeurs calculées de  $\sigma$  peuvent paraître étranges.

Note : Nous n'avons pas effectué de calcul en utilisant un modèle ayant des PIBs indépendants de la température ou en imposant une dépendance linéaire avec la température. Ces deux cas peuvent être des pistes à explorer.

En enlevant ces deux valeurs, nous observons à nouveau la tendance décroissante du paramètre  $\sigma$ , observée précédemment, avec l'augmentation de la composition molaire de

fluide frigorigène (Figure IV. 29). Nous observons aussi la même augmentation de cette décroissance avec l'augmentation de la température qu'avec le mélange HFO-1234ze(E) – POE 380. Et, nous observons aussi que l'évolution du paramètre  $\sigma$  est identique, qu'elle que soit la température, lorsque la température est supérieure à la température critique du fluide frigorigène.

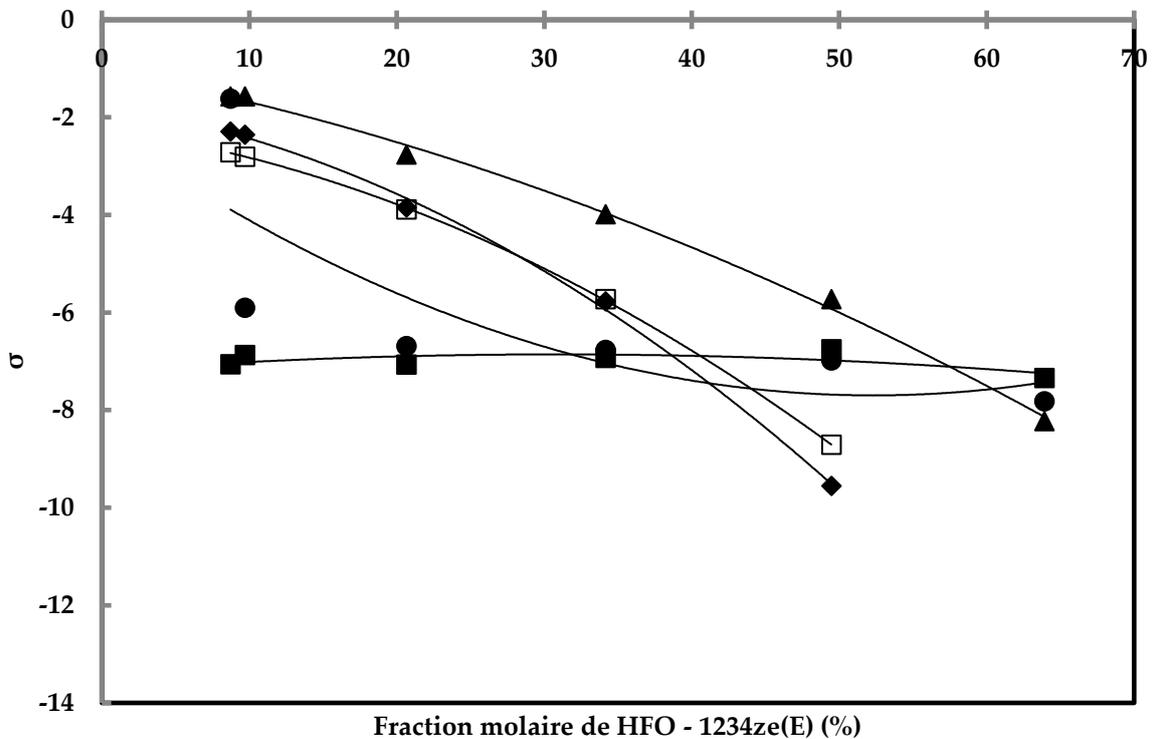


Figure IV. 29 : Coefficient de proportionnalité  $\sigma$  du mélange HFO-1234ze(E) – POE 520 en fonction de la composition en HFO – 1234ze(E). ■ : 60°C, ● : 80°C, ▲ : 100°C, ◆ : 120°C, □ : 150°C.

## 4. Diagrammes de Daniel

### a. Sélection de l'huile de lubrification

Dans cette partie nous comparons la solubilité des fluides frigorigènes dans les huiles POE 80, SE 55 et SE 170. Nous recommandons une de ces trois huiles pour une pompe à chaleur hypothétique fonctionnant avec les fluides frigorigènes HFC-32, HFC-134a et HFO-1234yf. Ces recommandations se basent sur les mesures de solubilité, la viscosité cinématique du mélange idéal et la présence d'un équilibre liquide-liquide. Ces données permettent d'écarter des huiles selon les conditions de fonctionnement d'une pompe à chaleur. L'outil de sélection final étant le diagramme de Daniel, qui nécessite des mesures de viscosité cinématique de mélange.

### i. HFC-32

Les mesures effectuées avec le HFC – 32 nous permettent de comparer la solubilité de ce fluide frigorigène dans trois huiles à 60°C (Figure IV. 30). On remarque que les solubilités du HFC – 32 dans les huiles SE 55 et SE 170 sont très proches. La solubilité du HFC – 32 dans l’huile POE 80 est plus grande que dans les deux autres huiles.

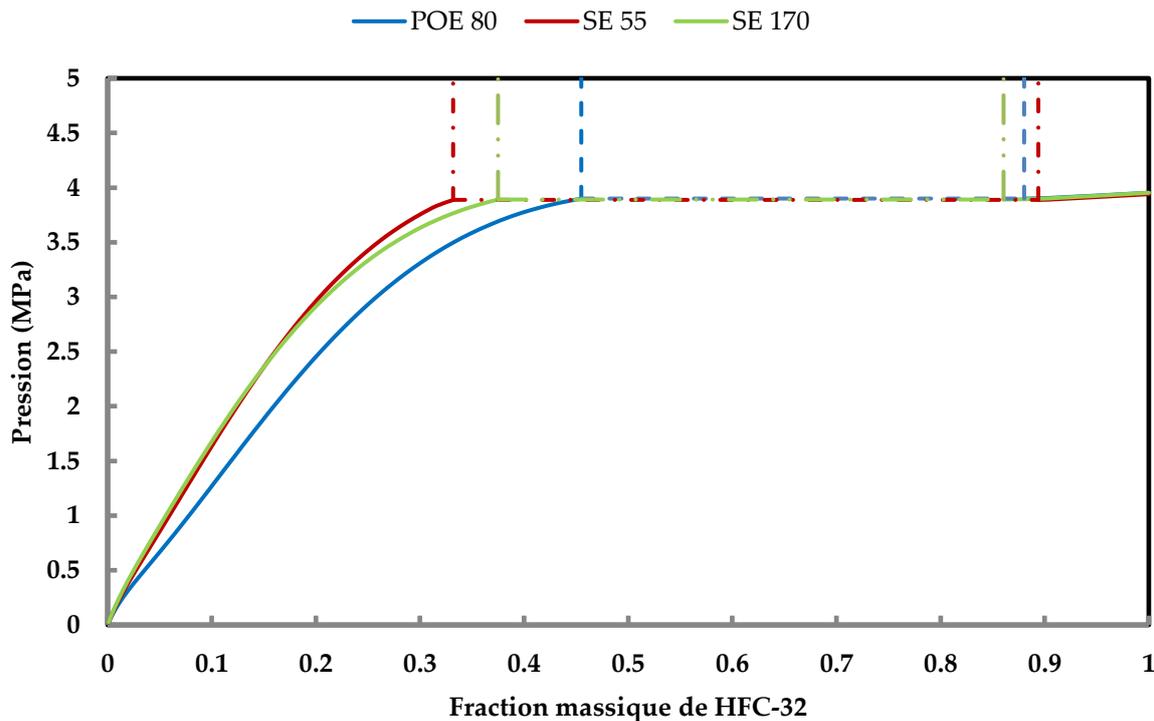


Figure IV. 30 : Comparaison de la solubilité du HFC – 32 dans 3 huiles de lubrification à 60°C. Pointillés : équilibre liquide-liquide.

Les trois mélanges forment un équilibre liquide-liquide à partir de 3.9 MPa environ. Pour éviter d’avoir cet équilibre liquide-liquide dans les tuyaux ou les tubulures des échangeurs de chaleur, il faut éviter de dépasser la pression de 3.9 MPa ou s’assurer que la concentration massique en huile dans le circuit ne dépasse pas les 10%.

La viscosité cinématique du mélange idéal peut être utilisée pour faire une première sélection des huiles de lubrification (Figure IV. 31). La viscosité cinématique du mélange est toujours supérieure à la viscosité cinématique du mélange idéal (voir Tableaux 23 et 25). Si la viscosité cinématique du mélange idéal est au-dessus de la limite basse imposée par le compressoriste, alors le mélange réel sera compatible.

Considérons un mélange HFC-32 – huile de lubrification à 15 bar et 60°C et un minimum de viscosité cinématique de 20 cSt. Dans ces conditions, les mélanges avec

l'huile SE 55 et SE 170 sont composés de 10% massique de HFC-32, à l'équilibre. Le mélange formé avec l'huile POE 80 est composé d'environ 12% massique de HFC-32 à l'équilibre.

Dans ces conditions, les viscosités cinématiques du mélange idéal des trois binaires sont trop basses pour convenir avec le compresseur (limite de 20 cSt). Des mesures de viscosité cinématique de mélange sont nécessaires pour faire un choix.

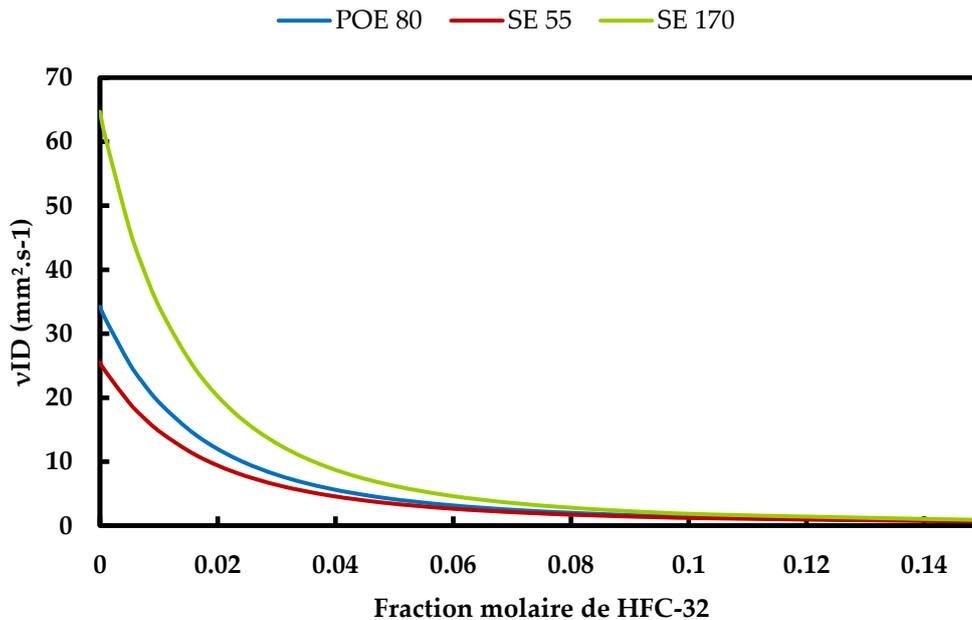


Figure IV. 31 : Viscosité cinématique de mélange idéal HFC-32 avec trois huiles.

## ii. HFC-134a

Les mesures effectuées avec le HFC – 134a nous permettent de comparer la solubilité de ce fluide frigorigène dans trois huiles à 70°C (Figure IV. 32). Les solubilités du HFC – 134a dans les huiles SE 55 et POE 80 sont proches, et supérieures à celle du mélange HFC-134a – SE 170 à 70°C.

Les trois mélanges forment un équilibre liquide-liquide aux alentours de 2.1 MPa. Pour éviter de retrouver cet équilibre dans la tuyauterie ou les tubulures des échangeurs de chaleur, il faut éviter de dépasser cette pression ou s'assurer que la fraction massique d'huile dans ces parties ne dépasse pas 10%.

A pression fixée, la viscosité cinématique du mélange HFC-134a – SE 170 devrait être plus élevée que celle des deux autres mélanges car sa solubilité est plus faible. De plus, la viscosité cinématique de l'huile SE 170 est plus élevée que celle des deux autres huiles. Ces deux facteurs rendent le mélange HFC-134a – SE 170 plus adapté à

une pompe à chaleur fonctionnant au HFC – 134a, où la température de l’huile est autour de 70°C.

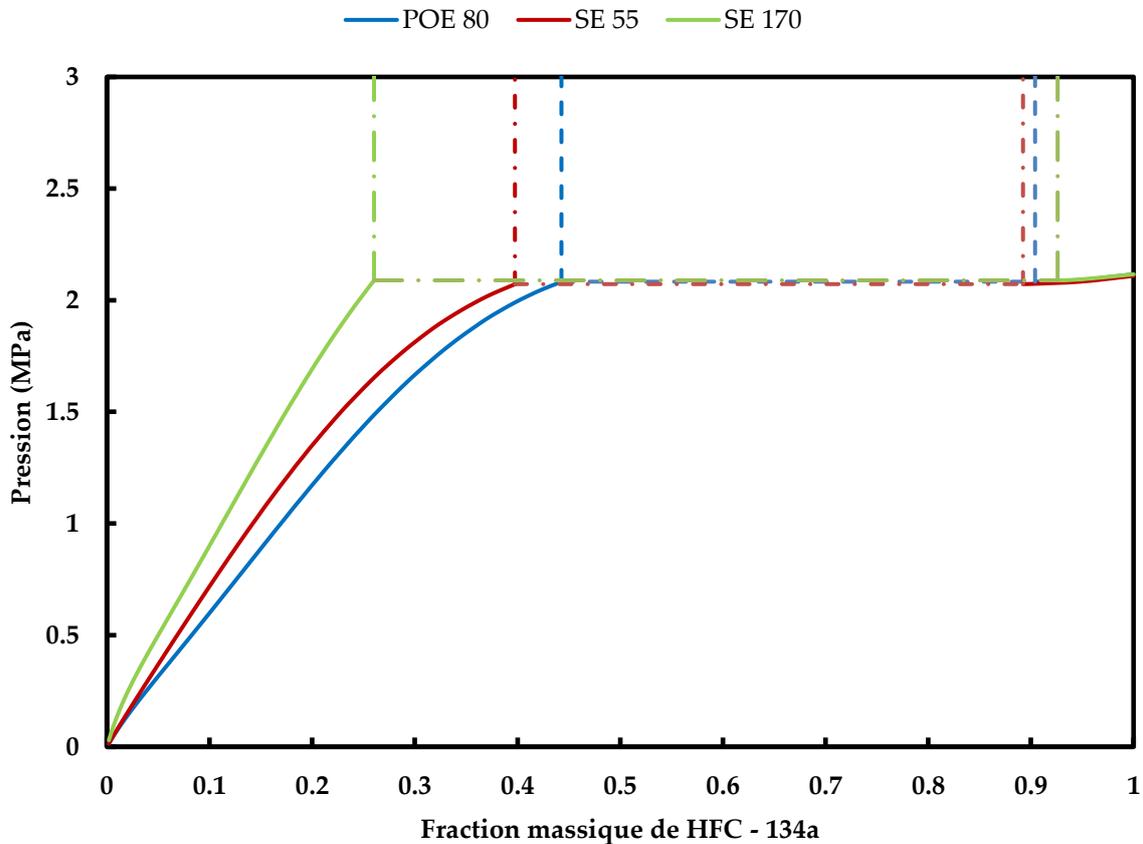


Figure IV. 32 : Comparaison de la solubilité du HFC-134a dans 3 huiles différentes à 70°C. Pointillés : équilibre liquide-liquide.

En répétant l’analyse faite avec le HFC-32, à 15 bar et 70°C, nous remarquons que le mélange HFC-134a – SE 170 aura toujours une viscosité cinématique plus élevée que les deux autres mélanges (Figure IV. 33). En effet, le mélange HFC-134a – SE 170 est toujours moins riche en fluide frigorigène que les deux autres, dans les mêmes conditions de température et pression. L’effet de dilution du fluide frigorigène dans l’huile est moins important et la viscosité cinématique est donc plus élevée.

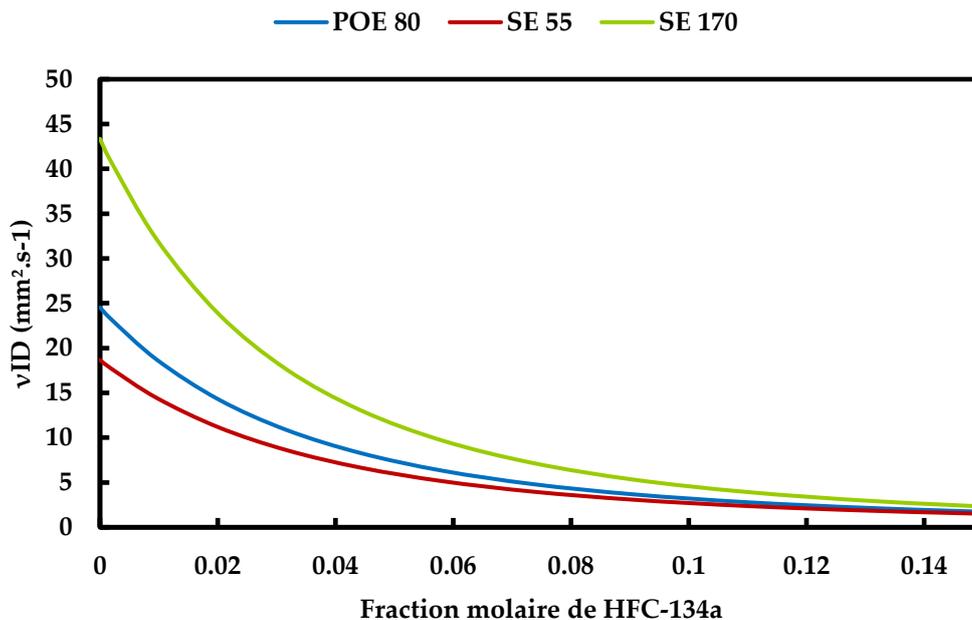


Figure IV. 33 : Viscosité cinématique de mélange idéal du HFC-32 avec trois huiles.

### iii. HFO-1234yf

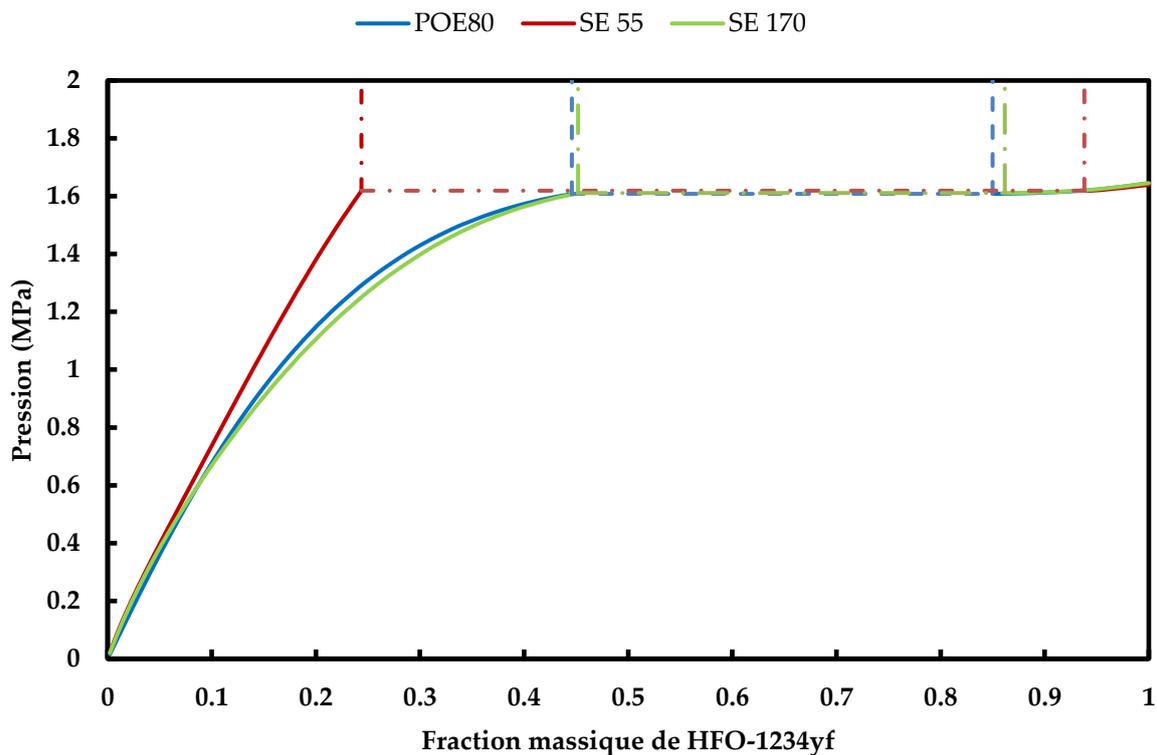


Figure IV. 34 : Comparaison de la solubilité du HFO-1234yf dans 3 huiles différentes à 70°C. Pointillés : équilibre liquide-liquide.

Les mesures effectuées avec le HFO-1234yf nous permettent de comparer la solubilité de ce fluide dans trois huiles à 70°C (Figure IV. 34). Les solubilités du HFO-1234yf dans les huiles POE 80 et SE 170 sont identiques à 70°C. La solubilité du HFO-1234yf dans l'huile SE 55 est très proche de celle des deux autres mélanges lorsque la pression est inférieure à 0.5 MPa (ou la fraction massique de HFO-1234yf inférieure à 10%). Au-delà de cette pression, cette solubilité est inférieure à celle des deux autres mélanges.

La fraction massique de fluide frigorigène attendue dans le carter du compresseur se trouve autour de 10%. A cette composition, les trois mélanges étudiés ont des solubilités quasi identiques. L'huile SE 170, de par sa viscosité cinématique plus élevée que les autres huiles, pourrait alors être l'huile la plus adaptée.

Les trois mélanges forment un équilibre liquide-liquide autour de 1.6 MPa. Afin d'éviter la présence de cet équilibre dans la tuyauterie et dans les tubulures des échangeurs de chaleur, il est nécessaire de ne pas dépasser cette pression ou 10% massique en huile (pour l'huile SE 55) ou 15% massique en huile (pour les huiles SE 170 et POE 80) dans ces parties du système.

Dans des conditions de 15 bar et 70°C, nous remarquons que, bien que la solubilité du fluide frigorigène soit plus basse dans l'huile SE 55 que dans les autres huiles, la viscosité cinématique de mélange idéal est toujours plus élevée pour le mélange HFO-1234yf – SE 170 que pour les autres mélanges (Figure IV. 35). Cependant, cette viscosité cinématique est trop basse pour répondre à des exigences de lubrification du compresseur (au moins 20 cSt). L'analyse de la viscosité cinématique du mélange idéal n'est pas suffisante pour prendre une décision. Dans ce cas, pour sélectionner une huile, il est nécessaire d'effectuer des mesures de viscosité cinématique de mélange.

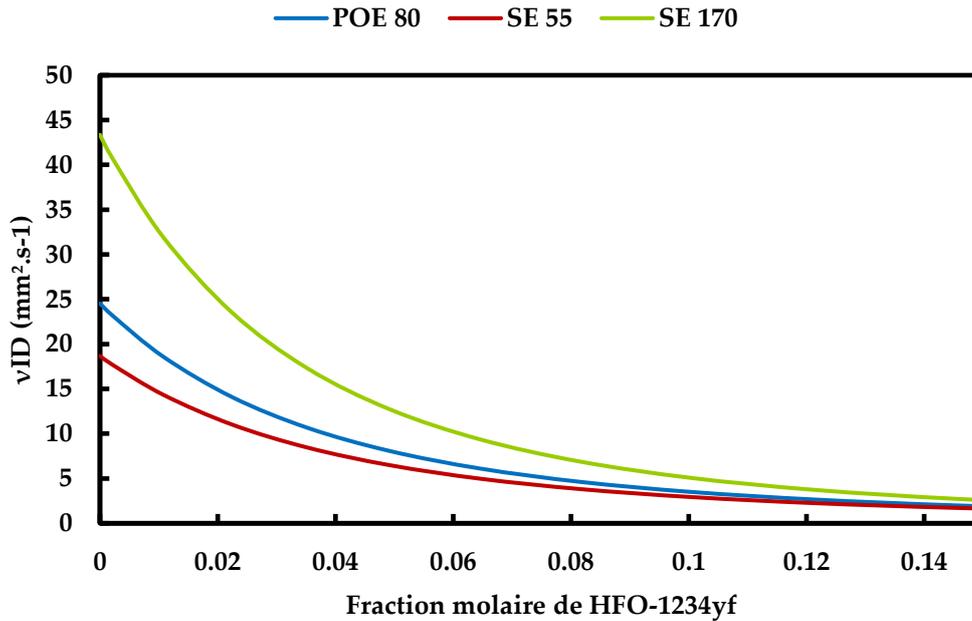


Figure IV. 35 : Viscosité cinématique de mélange idéal du HFO-1234yf avec trois huiles.

### b. Sélection de l'huile pour le projet TRANSPAC

Le HFO-1234ze(E) est le fluide choisi, pour ses bonnes performances énergétiques, pour la pompe à chaleur haute température du projet TRANSPAC. La température du carter du compresseur devrait être voisine de 100°C et la pression autour de 15 bar. Dans ces conditions, la solubilité du HFO – 1234ze(E) semble très basse (< 5%) dans les huiles POE 80, SE 55 et SE 170. La solubilité dans les huiles POE 380 et POE 520 est plus élevée (~15%). Bien que les solubilités du HFO-1234ze(E) soient plus basses dans les huiles POE 80, SE 55 et SE 170, ces trois huiles possèdent des viscosités cinématiques basses, qui ne saurait permettre une lubrification du compresseur pour des températures supérieures à 100°C (respectivement 8, 11 et 16 cSt à 100°C pour une limite à 20 cSt).

Nous avons tracé les diagrammes de Daniel des mélanges HFO-1234ze(E) – POE 380 (Figure IV. 36) et HFO-1234ze(E) – POE 520 (Figure IV. 37) afin de sélectionner l'huile la plus adaptée aux conditions de fonctionnement de la pompe à chaleur développée pour le projet TRANSPAC.

Nous avons utilisé un seul jeu de PIBs pour calculer la solubilité et la viscosité cinématique de ces deux mélanges.

i. HFO-1234ze(E) - POE 380

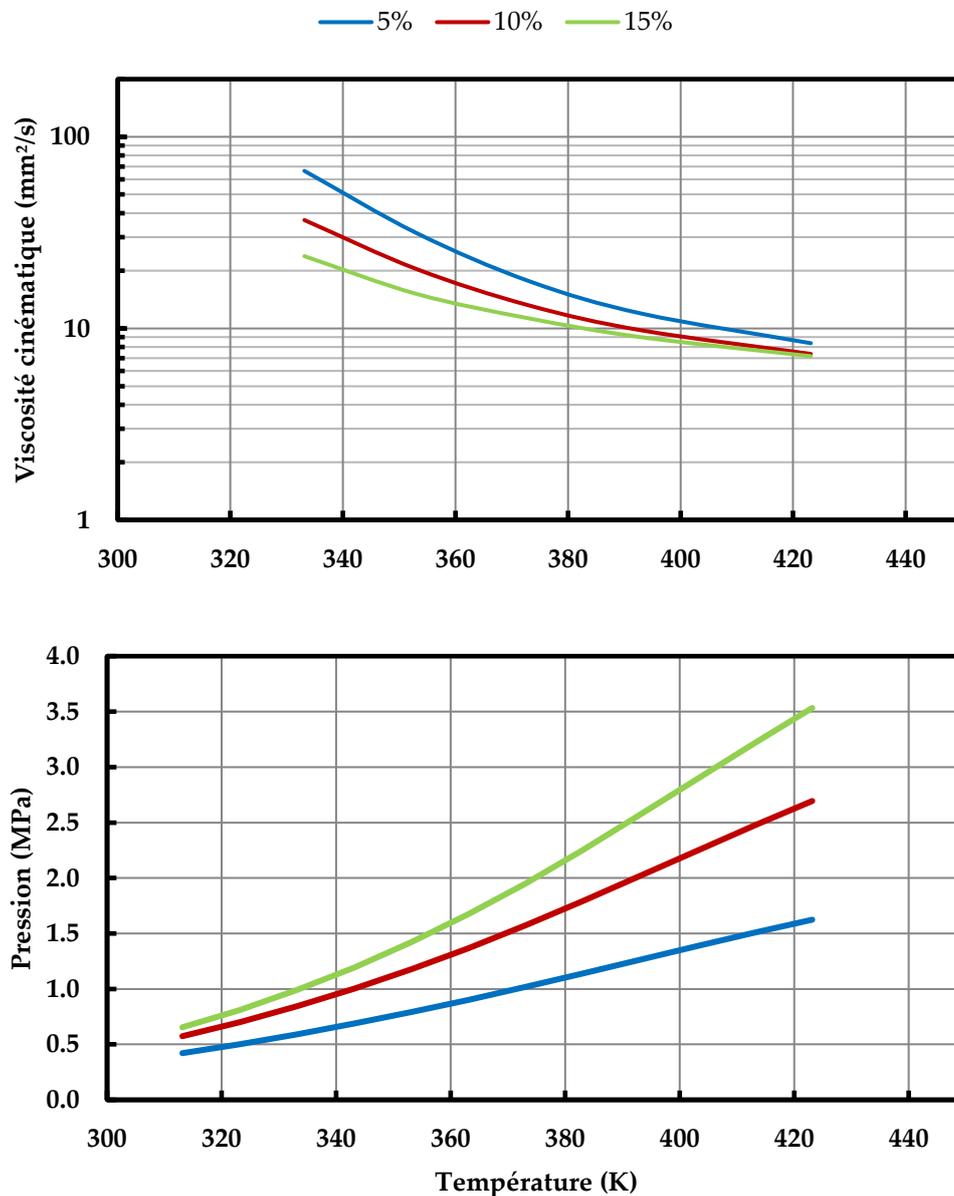


Figure IV. 36 : Diagramme de Daniel du mélange HFO-1234ze(E) – POE 380. En % massique de HFO – 1234ze(E). PIBs calculés à 80°C.  $m_{ij} = -0.462054$ ,  $l_{ij} = 0.298295$ ,  $l_{ji} = 0.290373$ ,  $f_{ij} = 1.32424$ .

Pour une température d'aspiration de 100°C et une pression de 14.86 bar, la solubilité du HFO-1234ze(E) est d'environ 10% massique dans l'huile POE 380. Dans ces conditions de température et de pression la viscosité cinématique est comprise entre 10 et 20  $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$  pour un mélange avec l'huile POE 380.

ii. HFO-1234ze(E) - POE 520

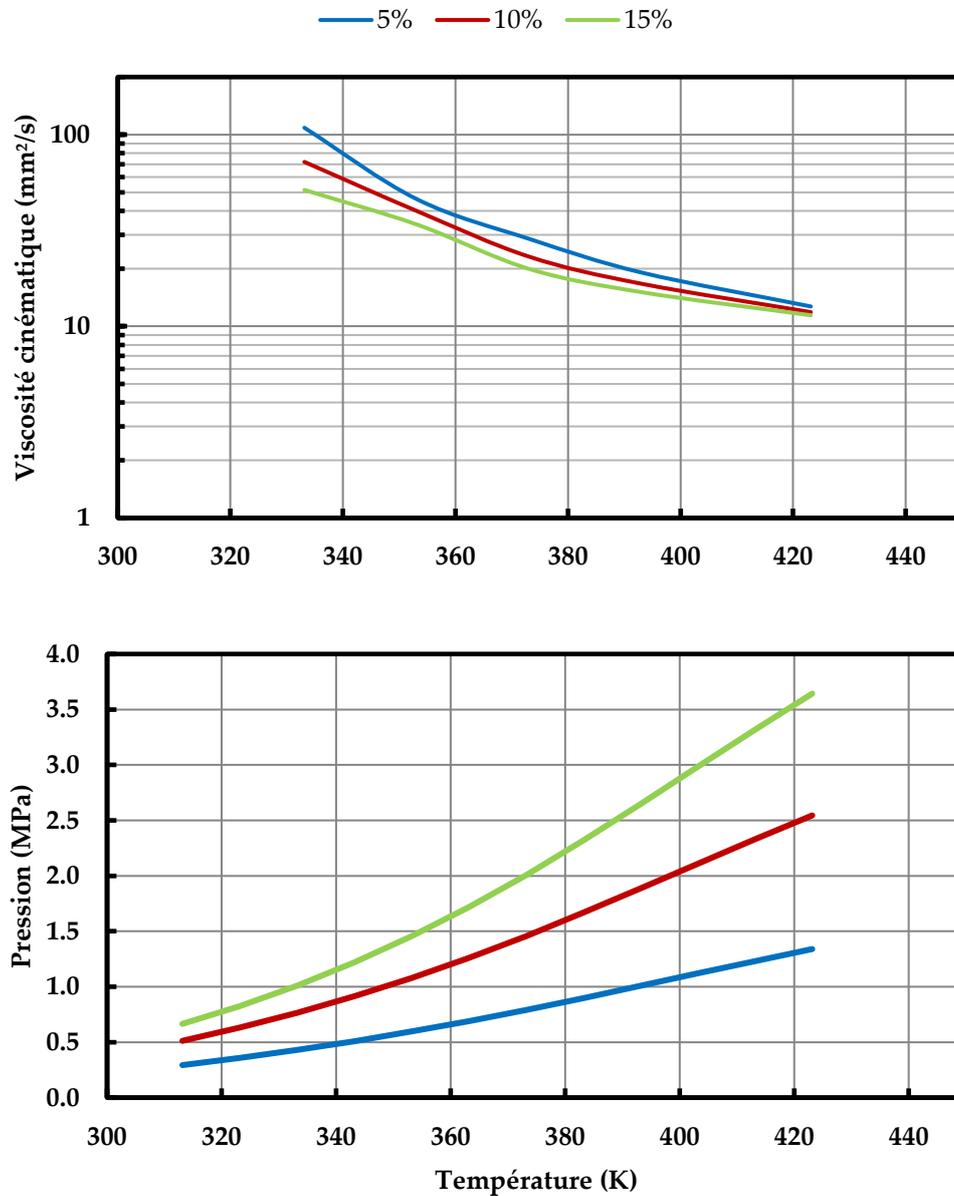


Figure IV. 37 : Diagramme de Daniel du mélange HFO-1234ze(E) – POE 520. En % massique de HFO – 1234ze(E). PIBs calculés à 80°C.  $m_{ij} = -0.46219$ ,  $l_{ij} = 0.316924$ ,  $l_{ji} = 0.319084$ ,  $f_{ij} = 1.31143$ .

Pour une température de 100°C et une pression de 14.86 bar, la solubilité du HFO-1234ze(E) dans l'huile POE 520 est un peu supérieure à 10% massique. La viscosité cinématique du mélange, dans ces conditions, se situe entre 20 et 30 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.

Note : On remarque un pincement entre les viscosités cinématiques de mélange autour de 353 K. Il est dû au calcul du paramètre  $\sigma$  (Figure IV. 29) qui est mal représenté par un polynôme de second degré à cette température.

### iii. Sélection de l'huile

En considérant les conditions de température et de pression à l'aspiration du compresseur (100°C et 14.86 bar), on s'aperçoit que les deux huiles POE 380 et POE 520 remplissent la condition limite du constructeur ( $\nu > 10 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ ). Cependant, le fabricant du compresseur préfère tout de même une huile permettant un fonctionnement avec une viscosité cinématique supérieure à  $20 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ . Dans ce cas, l'huile POE 520 est la plus adaptée des deux huiles. Si l'on considère les conditions de température et de pression au refoulement du compresseur (156.4°C et 46.56 bar), on s'aperçoit que le diagramme de Daniel ne couvre pas ces conditions de fonctionnement. Les figures IV. 19 et IV. 21 représentant la solubilité du HFO-1234ze(E) dans l'huile POE 380 et POE 520 (respectivement) nous permettent de déterminer la solubilité de ces deux mélanges à 156.4°C et 46.56 bar. La solubilité du mélange HFO-1234ze(E) – POE 380 est d'environ 30% massique en fluide frigorigène et celle du mélange HFO-1234ze(E) – POE 520 est d'environ de 10% massique en fluide frigorigène.