

Sommaire

Remerciements	1
Sommaire	3
Sommaire des figures	8
Sommaire des tableaux	17
Nomenclature	19
Introduction générale	23
Chapitre I : Contexte	25
1. Introduction.....	25
a. Chaleur fatale.....	25
b. Exploitation de la chaleur fatale.....	26
c. Cas du séchage industriel	28
2. Fluides frigorigènes.....	32
3. Compresseurs	34
4. Huiles de lubrification	38
5. Problématique : Sélection de l'huile.....	48
6. Conclusion.....	53
Chapitre II : Mesures expérimentales	55
1. Introduction.....	55
2. Etat de l'art	55
a. Détermination de la solubilité : Méthodes expérimentales.....	55
b. Méthode synthétique	57
c. Viscosité cinématique	59
3. Description de l'équipement.....	60
a. Composés chimiques	63
b. Cellule d'équilibre.....	64
i. Description	64
ii. Étalonnage	67
iii. Incertitudes.....	67
c. Densimètre	67

i.	Description	67
ii.	Étalonnage	71
iii.	Incertitudes.....	73
d.	Viscosimètre.....	74
i.	Description	74
ii.	Étalonnage	76
iii.	Incertitudes.....	77
e.	Sondes de température.....	78
i.	Description	78
ii.	Étalonnage	78
iii.	Incertitudes.....	80
f.	Capteurs de pression	82
i.	Description	82
ii.	Étalonnage	82
iii.	Incertitudes.....	85
4.	Protocole de mesure.....	87
a.	Fonctionnement couplé.....	87
b.	Fonctionnement séparé	90
5.	Discussions.....	91
6.	Conclusion.....	94
Chapitre III : Modélisation.....		96
1.	Introduction.....	96
2.	Modélisation de la solubilité.....	97
a.	Corps purs : pression de vapeur saturante.....	101
b.	Mélanges : solubilité	106
i.	Formalisation de l'équilibre liquide-vapeur.....	109
ii.	Algorithme de flash.....	111
iii.	Algorithme de pression de bulle	113
3.	Modélisation de la viscosité cinématique	115
a.	Cas des fluides newtoniens	116
b.	Corps purs.....	118

i.	Huile de lubrification.....	118
1.	Modèle d'Andrade	119
2.	Modèle d'Ubbelohde-Walther	121
3.	Masse volumique.....	122
ii.	Fluides frigorigènes.....	123
1.	Cas général : Modèle de TRAPP.....	123
2.	Fluide de référence	128
3.	Cas du HFO-1234ze(E).....	130
4.	Masse volumique : modèle du GERG.....	131
5.	Masse volumique : fluide de référence.....	134
c.	Mélanges.....	136
4.	Conclusion.....	137
Chapitre IV : Résultats.....		139
1.	Introduction.....	139
2.	Équilibres de phases.....	139
a.	Corps purs : fluides frigorigènes	139
b.	Mélanges.....	141
i.	HFC-32	144
1.	POE 80	144
2.	SE 55.....	145
3.	SE 170.....	145
ii.	HFC-134a.....	146
1.	POE 80	146
2.	SE 55.....	147
3.	SE 170.....	147
iii.	HFO-1234yf	148
1.	POE 80	148
2.	SE 55.....	149
3.	SE 170.....	150
iv.	HFO-1336mzz(Z) – SE 220	150

v.	HFO-1233zd(E) – SE 220	151
vi.	HFO-1234ze(E)	152
1.	POE 80	153
2.	SE 55	153
3.	SE 170	154
4.	POE 380	154
5.	POE 520	156
3.	Viscosité cinématique	158
a.	Corps purs : Huiles de lubrification	158
i.	Masse volumique	158
ii.	Viscosité cinématique	160
b.	Mélanges	161
i.	HFO-1234ze(E) – POE 380	161
ii.	HFO-1234ze(E) – POE 520	166
4.	Diagrammes de Daniel	170
a.	Sélection de l'huile de lubrification	170
i.	HFC-32	171
ii.	HFC-134a	172
iii.	HFO-1234yf	174
b.	Sélection de l'huile pour le projet TRANSPAC	176
i.	HFO-1234ze(E) – POE 380	177
ii.	HFO-1234ze(E) – POE 520	178
iii.	Sélection de l'huile	179
5.	Discussions	183
Conclusions et perspectives		189
Références		193
Annexe A : Nomenclature des fluides frigorigènes		199
Annexe B : Pompes à chaleur		203
Annexe C : Incertitudes de la méthode statique synthétique		208
Annexe D : Équation d'état généralisée		212

Annexe E : Méthode du Cardan	215
Annexe F : Résultats des mesures de solubilité.....	217
Annexe G : Viscosité cinématique des huiles de lubrification.....	231

Sommaire des figures

Chapitre I : Contexte

Figure I. 1 : Utilisation de la chaleur résultante de la consommation de combustibles. Source : (<i>La chaleur fatale</i> , 2017).....	25
Figure I. 2 : Origine et caractéristiques des rejets thermiques. Source : (<i>La chaleur fatale</i> , 2017).....	27
Figure I. 3 : Schéma d'un séchoir à papier alimenté en vapeur d'eau. Source : (Besbes, 2015).....	29
Figure I. 4 : Cycle transcritique de la première maquette TRANSPAC. Source : (Besbes, 2015)	30
Figure I. 5 : Comparaison de la destruction d'exergie dans trois cas différents. Θ : Température de Carnot $1-T_0/T$, Q : énergie échangée. (a) : condenseur avec fluide azéotropique, (b) : condenseur avec fluide non-azéotropique, (c) : refroidisseur de gaz. An_p : anergie produite. Source : (Besbes, 2015).....	31
Figure I. 6 : Cycle transcritique représenté sur le diagramme Température-Entropie du HFO-1234ze(E)	32
Figure I. 7 : Exemples de fluides frigorigènes. Gris : Carbone, Blanc : Hydrogène, Rouge : Oxygène, Bleu foncé : Azote, Vert : Chlore, Bleu clair : Fluor.....	33
Figure I. 8 : Phase-down prévu de l'utilisation des HFCs. Basée sur la période de référence 2009-2012.	34
Figure I. 9 : Types de compresseurs volumétriques. Source : (DESTOOP, 1989).	35
Figure I. 10 : Schéma d'un système piston-bielle-vilebrequin (manivelle). Source : http://www.tunischool.com/sites/default/files/documents/mecanique/pdf/trans_trans_f_mvt_cours.pdf au 07/03/2021.....	35
Figure I. 11 : Schéma d'un piston de compresseur. Source : https://www.abcclim.net/calcul-compresseur-volumetrique.html au 07/03/2021.....	36
Figure I. 12 : Schéma d'un compresseur à palettes. Source : (Totten et al., 2003).	37
Figure I. 13 : Schéma d'un compresseur à lobes. Source : (Totten et al., 2003).....	37
Figure I. 14 : Schéma d'un compresseur mono-vis et bi-vis. Source : campus.mines-douai et (Totten et al., 2003).	38
Figure I. 15 : Épaisseur du film d'huile selon le régime de lubrification. Source : (Mang and Dresel, 2007).....	38
Figure I. 16 : Comparaison des VI de différentes huiles. Source : (Totten et al., 2003).	40

Figure I. 17 : Évolution de la viscosité dynamique en fonction de la pression de différentes huiles. A : Viscosité de différentes huiles en fonction de la pression. 1 : huile aromatique, 2 : huile naphténique, 3 : huile paraffinique, 4 : POE biodégradable. B : Viscosité en fonction de la température et de la pression. Source : (Mang and Dresel, 2007)	41
Figure I. 18 : Effet de la longueur de la chaîne carbonée sur la viscosité cinématique (à 100°C) de POE linéaires. Source : (Rudnick, 2020)	42
Figure I. 19 : Effet de la ramifications de la chaîne carbonée sur la viscosité cinématique. Source : (Rudnick, 2020)	42
Figure I. 20 : Exemples d'oxydes d'alkylénènes. Source : (Rudnick, 2020)	44
Figure I. 21 : Exemples de PAGs homopolymères. Source : (Rudnick, 2020)	45
Figure I. 22 : Exemples de copolymères. EO : Oxyde d'éthylène, PO : Oxyde de propylène. Source : (Rudnick, 2020)	46
Figure I. 23 : Réaction d'estérification et d'hydrolyse d'un ester. Source : (Rudnick, 2020)	47
Figure I. 24 : Exemples de polyolesters. R = groupement alkyl linéaire ou ramifié entre 5 et 18 carbones. Source : (Rudnick, 2020)	47
Figure I. 25 : Transport de l'huile dans un circuit de pompe à chaleur. (a) : miscible avec le fluide frigorigène en phase liquide, (b) : équilibre liquide-liquide-vapeur, (c) : film sur les parois, (d) : gouttelettes entraînées	49
Figure I. 26 : Diagramme de Daniel du mélange HFC-134a - Reniso Triton SE170. Source : (Mang and Dresel, 2007)	52

Chapitre II : Mesures expérimentales

Figure II. 1 : Classification des méthodes expérimentales. Source : (Dohrn et al., 2010)	56
Figure II. 2 : Principe général de détermination d'un diagramme de phase. Symboles : point expérimentaux, courbe bleue : courbe de bulle, courbe rouge : courbe de rosée	59
Figure II. 3 : Schéma du dispositif de mesure développé. AS : Centrale d'acquisition, DA : Acquisition du déplacement du piston des presses, DC : Règles électroniques, DM : Densimètre à tube vibrant, DO : huile dégazée, LB : Bain liquide, MA : Agitateur magnétique, PG : Gaz sous pression, PP : Sonde de platine, P2XX : Capteur de pression, RR : Réserve de fluide frigorigène, TC : Contrôle de température, T2XX : sonde de température, Vi : Vannes, Vci : Vannes de chargement, VP : Pompe à vide,	

VM : Viscosimètre, VVH : Presse à volume variable d'huile, VVR : Presse à volume variable de fluide frigorigène	61
Figure II. 4 : Dispositif expérimental, première partie. (a) : vannes de chargement, (b) : lignes de chargement, (c) : cartouches chauffantes, (d) : pompe centrifuge, (e) : viscosimètre à lame vibrante, (f) : entraînement de l'agitateur magnétique	62
Figure II. 5 : Dispositif expérimental, seconde partie. (a) : contrôle de la vitesse d'agitation, (b) : capteurs de pression de la cellule d'équilibre, (c) : vanne de chargement, (d) : vannes trois voies, (e) : capteur de pression du circuit, (f) : vanne d'isolation, (g) : densimètre, (h) : cartouches chauffantes	62
Figure II. 6 : Représentation de l'indice de viscosité. Source : (Mang and Dresel, 2007).....	64
Figure II. 7 : Cellule d'équilibre. (a) : vannes de chargement, (b) : lignes de chargement, (c) : règle graduée, (d) : colonne de maintien, (e) : ligne de mesure de la pression, (f) : entraînement de l'agitateur magnétique.....	65
Figure II. 8 : Système de tirage sous vide. (a) : piège à vide, (b) : capteur de pression de la pompe à vide, (c) : dewar rempli d'azote liquide, (d) : pompe à vide.....	66
Figure II. 9 : Bain liquide. (a) : thermostat du bain, (b) : bain liquide, (c) : élévateur électrique.....	66
Figure II. 10 : Schéma de principe d'un densimètre à tube vibrant. Source : https://www.gpsil.co.uk/our-products/density-meters/measuring-principle/#. m_T : masse totale du tube vide, V_T : volume interne total du tube, ρ : masse volumique du fluide contenu dans le tube, C : constante de raideur du ressort modélisé	68
Figure II. 11 : Densimètre à tube vibrant DMA HPM, Anton Paar. Flèches bleues : entrée et sortie du circuit, flèches rouges : entrée et sortie du bain liquide thermostaté.....	70
Figure II. 12 : Affichage de l'unité d'acquisition mPDS 5, Anton Paar. De haut en bas : lecture de la période de vibration, lecture de la température interne du densimètre	70
Figure II. 13 : Bain liquide Lauda ECO RE630. Flèches : entrée et sortie du bain alimentant le densimètre à tube vibrant, cercle : unité d'acquisition branchée entre le densimètre à tube vibrant et l'afficheur mPDS 5.....	71
Figure II. 14 : Déviation relative entre la masse volumique mesurée et la masse volumique de référence.....	73
Figure II. 15 : Viscosimètre à lame vibrante. (a) : joint torique d'étanchéité, (b) : sonde de température, (c) : lame vibrante, (d) : emplacement pour les vis de fixation, (e) : nouvelle sortie de la cellule de mesure, (f) : cellule de mesure	76

Figure II. 16 : Erreur absolue de la viscosité dynamique de l'huile SE220 calculée avec une régression de second degré (équation II-40)	77
Figure II. 17 : Schéma de principe de l'étalonnage des sondes de température à l'aide d'un four d'étalonnage. Source : Blog Beamex.	78
Figure II. 18 : Courbe caractéristique de la sonde de température de référence.....	79
Figure II. 19 : Erreur absolue de la température, calculée par un polynôme de second degré, de la sonde de température T202.	79
Figure II. 20 : Erreur absolue de la température, calculée par un polynôme de second degré, de la sonde de température T203.	80
Figure II. 21 : Erreur absolue de la température, calculée par un polynôme de second degré de la sonde de température T204.	80
Figure II. 22 : Schéma de principe d'une balance à poids morts. Source : https://instrumentationtools.com/dead-weight-tester/	82
Figure II. 23 : Déviation absolue en bar du capteur de pression P206.....	83
Figure II. 24 : Déviation absolue en bar du capteur de pression P210.....	84
Figure II. 25 : Déviation absolue en bar du capteur de pression P219.....	84
Figure II. 26 : Déviation en bar du capteur de pression P220.	85
Figure II. 27 : Mise en place pour le chargement du fluide frigorigène. (a) : Afficheur de la pression du circuit de vide, (b) : afficheur de la règle électronique, (c) : presse à volume variable, (d) : support de la presse à volume variable, (e) : capteur de pression, (f) : vanne de chargement, (g) : vannes trois voies.	88
Figure II. 28 : Intérieur de la cellule d'équilibre. (a) : Ligne de chargement du fluide frigorigène, (b) : Retour de la phase liquide circulée.	93

Chapitre III : Modélisation

Figure III. 1 : Diagramme de Daniel d'un mélange HFC-134a – Reniso Triton SE55. De bas en haut : Diagramme de solubilité en fonction de la température et de la pression. Diagramme de viscosité cinématique en fonction de la température et de la composition en huile.....	97
Figure III. 2 : Diagramme de phase d'un mélange binaire à 333.15 K. Source : (Boonaert et al., 2020). L : Domaine liquide, V : Domaine vapeur, L-V : Domaine liquide-vapeur, x : fraction du composé i dans le liquide, y : fraction du composé i dans la vapeur, $P_{\text{éq}}$: Pression d'équilibre.	98
Figure III. 3 : Diagrammes d'un mélange fluide frigorigène-huile de lubrification. (a) Diagramme $P-x, y$, (b) diagramme $P-T$. \blacklozenge : Isotherme à T_1 , \blacksquare : Isotherme à T_2 , \blacktriangle : Isotherme T_3 , \bullet : Isotherme T_4	99

Figure III. 4 : Diagrammes de phases de mélanges fluides frigorigènes – huiles de lubrification. Source : (Quiñones-Cisneros et al., 2005). T : Température, x_1 : Composition de fluide frigorigène, L_1-L_2 : équilibre liquide-liquide, L_1-V , L_2-V : équilibre liquide-vapeur, L_1-L_2-V : équilibre liquide-liquide-vapeur.....	100
Figure III. 5 : Isothermes d'une équation cubique dans un plan P-v. Source : (Sandler, 2006). P la pression, V le volume molaire, T la température, C le point critique.....	104
Figure III. 6 : Isotherme d'une équation cubique à température $T < T_c$. Source :(Sandler, 2006).....	105
Figure III. 7 : Algorithme itératif de calcul de la pression de vapeur saturante d'un corps pur à température fixée, d'après (Sandler, 2006).	105
Figure III. 8 : Exemple de mélange de deux espèces moléculaires I et j de tailles différentes.....	109
Figure III. 9 : Schéma de principe d'un procédé de flash isotherme. F : quantité de matière dans le mélange initial, V : quantité de matière dans la phase vapeur, L : quantité de matière dans la phase liquide, x_i : fraction molaire du composé i dans la phase liquide, y_i : fraction molaire du composé i dans la vapeur.	109
Figure III. 10 : Méthode de Newton pour résoudre l'équation de Rachford-Rice. $\varepsilon = 1E-6$	112
Figure III. 11 : Algorithme de flash isotherme. Où l'exposant k indique l'itération en cours, $\varepsilon = 1E-6$	113
Figure III. 12 : Algorithme de calcul de pression de bulle, d'après (Sandler, 2006). 114	
Figure III. 13 : Partie haute d'un diagramme de Daniel. Source : (Mang and Dresel, 2007).....	115
Figure III. 14 : Représentation d'un liquide sous forme de couches moléculaires parallèles. Source : (Mang and Dresel, 2007).....	116
Figure III. 15 : Exemples de comportement Newtonien et non-Newtoniens. Source : (Wang and Chung, 2013).....	117
Figure III. 16 : Représentation d'un liquide. Source : (Glasstone et al., 1941).	118
Figure III. 17 : Évolution de la viscosité dynamique en fonction de la pression. Source : (Totten et al., 2003).	119
Figure III. 18 : Viscosité dynamique d'une huile POE en fonction de la température.	120
Figure III. 19 : Représentation du logarithme de la viscosité dynamique d'une huile POE en fonction de l'inverse de la température.	121
Figure III. 20 : Représentation de la viscosité dynamique en fonction de la température par l'équation d'Ubbelohde-Walther de trois huiles POE. ● : huile POE A, ■ : huile POE B, ◆ : huile POE C.....	122

Figure III. 21 : Mesures de masse volumique de trois huiles de lubrification en fonction de la température. ● : huile POE A, ■ : huile POE B, ◆ : huile POE C. $u(\rho, k=2) = 0.0003 \text{ g.cm}^{-3}$	123
Figure III. 22 : Méthode de Newton pour calculer la masse volumique, ρ . Où $k+1$ est l’itération en cours et $\epsilon = 1E-6$	136

Chapitre IV : Résultats

Figure IV. 1 : Pression de saturation des fluides frigorigènes étudiés en fonction de la température. □ : HFC-32, ○ : HFC – 134a, △ : HFO – 1234yf, ● : HFO - 1234ze(E), ■ : HFO – 1233zd(E), ◇ : HFO – 1336mzz(Z). Symboles :Mesures experimentales, Trait : Modèle de Yokozeki.....	140
Figure IV. 2 : Fonction $\alpha(T) = f(Tr)$ des fluides frigorigènes étudiés.	140
Figure IV. 3 : Diagrammes de phases de mélanges binaires. UA : Unité Arbitraire. 143	
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).....	143
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.	144
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.	145
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.	145
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.....	146
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.	147
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.....	147
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.....	148
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.....	149
Figure IV. 13 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1234yf – SE 170 à 60 et 70 °C. ■ : 50°C, ● : 70°C, lignes : modèle.....	150
Figure IV. 14 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1336mzz(Z) – SE 220 à 60 et 110 °C. ■ : 60°C, ● : 110°C, lignes : modèle.	151

Figure IV. 15 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1233zd(E) – SE 220 à 60 et 110 °C. ■ : 60°C, ● : 110°C, lignes : modèle	152
Figure IV. 16 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1234ze(E) – POE 80 à 60 et 70 °C. ■ : 60°C, ● : 70°C, lignes : modèle	153
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.	153
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.....	154
Figure IV. 19 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1234ze(E) – POE 380 à 80 et 150 °C. ■ : 80°C, ● : 150°C, lignes : modèle	155
Figure IV. 20 : Fraction vapeur du mélange HFO-1234ze(E) – POE 380 à 150°C proche de 1.....	155
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.....	156
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.	159
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.	160
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).	161
Figure IV. 25 : Coefficient de proportionnalité σ en fonction de la composition en HFO – 1234ze(E). ■ : 60°C, ● : 80°C, ▲ : 100°C, ◆ : 120°C, □ : 150°C.....	165
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.	166
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.	166
Figure IV. 28 : Coefficient de proportionnalité σ 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.....	169

Figure IV. 29 : Coefficient de proportionnalité σ 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.....	170
Figure IV. 30 : Comparaison de la solubilité du HFC – 32 dans 3 huiles de lubrification à 60°C. Pointillés : équilibre liquide-liquide.....	171
Figure IV. 31 : Viscosité cinématique de mélange idéal HFC-32 avec trois huiles.	172
Figure IV. 32 : Comparaison de la solubilité du HFC-134a dans 3 huiles différentes à 70°C. Pointillés : équilibre liquide-liquide.....	173
Figure IV. 33 : Viscosité cinématique de mélange idéal du HFC-32 avec trois huiles.	174
Figure IV. 34 : Comparaison de la solubilité du HFO-1234yf dans 3 huiles différentes à 70°C. Pointillés : équilibre liquide-liquide.....	174
Figure IV. 35 : Viscosité cinématique de mélange idéal du HFO-1234yf avec trois huiles.	176
Figure IV. 36 : Diagramme de Daniel du mélange HFO-1234ze(E) – POE 380. En % massique de HFO – 1234ze(E). PIBs calculés à 80°C. $m_{ij} = -0.462054$, $l_{ij} = 0.298295$, $l_{ji} = 0.290373$, $f_{ij} = 1.32424$	177
Figure IV. 37 : Diagramme de Daniel du mélange HFO-1234ze(E) – POE 520. En % massique de HFO – 1234ze(E). PIBs calculés à 80°C. $m_{ij} = -0.46219$, $l_{ij} = 0.316924$, $l_{ji} = 0.319084$, $f_{ij} = 1.31143$	178
Figure IV. 38 : Extrapolation de l'équilibre de phase du mélange HFO-1234ze(E) – POE 380 à 339.65 K. Pointillés : équilibre liquide-liquide.	181
Figure IV. 39 : Extrapolation de l'équilibre de phase du mélange HFO-1234ze(E) – POE 520 à 339.65 K. Pointillés : équilibre liquide-liquide.	182
Figure IV. 40 : Solubilité calculée du mélange HFO-1234ze(E) – POE 380. ■ : 5%, ▲ : 10%, ◆ : 15%. En % massique de HFO-1234ze(E).	186

Annexe A

Figure A. 1 : Nomenclature des fluides frigorigène selon l'ASHRAE.....	199
--	-----

Annexe B

Figure B. 1 : Schéma de principe d'une pompe à chaleur à compression mécanique.	203
Figure B. 2 : Cycle classique subcritique d'une pompe à chaleur. Source : https://www.abcclim.net/diagramme-mollier-trace-bilan-energetique.html	204

Figure B. 3 : Schéma des échanges de chaleur dans un échangeur à co et contre courant.	205
Figure B. 4 : Schéma d'un cycle transcritique de pompe à chaleur. Source : https://industrialheatpumps.nl/en/how_it_works/transcritical_co2_heat_pump/	206

Annexe E

Figure E. 1 : Équation cubique de formule $y = 2x^3 - 4x^2 - 22x + 24$	215
--	-----

Sommaire des tableaux

Chapitre II : Mesures expérimentales

Tableau II. 1 : Fluides frigorigènes étudiés.....	63
Tableau II. 2 : Huiles de lubrification étudiées.	63
Tableau II. 3 : Paramètres d'étalonnage du densimètre à tube vibrant.....	72
Tableau II. 4 : Incertitudes des sondes de température.	81
Tableau II. 5 : Incertitudes des capteurs de pression.	86
Tableau II. 6 : Caractéristiques des capteurs de pression.	86

Chapitre III : Modélisation

Tableau III. 1 : Paramètres de la corrélation de viscosité dynamique du HFC-134a.129	
Tableau III. 2 : Paramètres pour la corrélation de viscosité dynamique du HFO-1234ze(E).....	130
Tableau III. 3 : Coefficients de la contribution résiduelle de l'énergie d'Helmholtz.133	
Tableau III. 4 : Paramètres pour l'équation d'état du HFC-134a.....	135

Chapitre IV : Résultats

Tableau IV. 1 : Paramètres de la fonction α et déviation du calcul de la pression de vapeur saturante.....	141
Tableau IV. 2 : Paramètres d'interaction binaire des systèmes fluides frigorigènes – huiles de lubrification. En rouge : Calcul des paramètres sans contraintes.	157
Tableau IV. 3 : Paramètres pour calculer la masse volumique des huiles. Où σ est l'écart-type des paramètres A et B.	159
Tableau IV. 4 : Paramètres de l'équation d'Ubbelohde-Walther des huiles pures. Où σ est l'écart-type des paramètres A et B.	160
Tableau IV. 5 : Résultats des mesures de masse volumique et de viscosité dynamique du mélange HFO-1234ze(E) – POE 380.	163
Tableau IV. 6 : Résultats du calcul de σ du mélange HFO-1234ze(E) – POE 380.....	164
Tableau IV. 7 : Résultats des mesures de masse volumique et de viscosité dynamique du mélange HFO-1234ze(E) – POE 520.	167
Tableau IV. 8 : Résultats du calcul de σ du mélange HFO-1234ze(E) – POE 520.....	168

Annexe A

Tableau A. 1 : Échelle de toxicité et d'inflammabilité des fluides frigorigènes d'après l'ASHRAE.....	202
---	-----

Annexe D

Tableau D. 1 : Paramètres de l'équation d'état cubique généralisée.....	212
---	-----

Annexe F

Tableau F. 1 : Résultats des mesures du système HFC-32 - POE 80.	217
Tableau F. 2 : Résultats des mesures du système HFC-32 - SE 55.....	218
Tableau F. 3 : Résultats des mesures du système HFC 32- SE 170.	219
Tableau F. 4 : Résultats des mesures du système HFC 134a- POE 80.....	220
Tableau F. 5 : Résultats des mesures du système HFC 134a- SE 55.	221
Tableau F. 6 : Résultats des mesures du système HFC 134a- SE 170.	221
Tableau F. 7 : Résultats des mesures du système HFO 1234yf - POE 80.....	222
Tableau F. 8 : Résultats des mesures du système HFO 1234yf- SE 55.	223
Tableau F. 9 : Résultats des mesures du système HFO 1234yf- SE 170.	224
Tableau F. 10 : Résultats des mesures du système HFO-1336mzz(Z) - SE 220.....	224
Tableau F. 11 : Résultats des mesures du système HFO – 1233zd(E) - SE 220.	225
Tableau F. 12 : Résultats des mesures du système HFO – 1234ze(E) – POE 80.....	226
Tableau F. 13 : Résultats des mesures du système HFO – 1234ze(E) – SE 55.	227
Tableau F. 14 : Résultats des mesures du système HFO – 1234ze(E) – SE 170.	228
Tableau F. 15 : Résultats des mesures du système HFO – 1234ze(E) – POE 380.....	229
Tableau F. 16 : Résultats des mesures du système HFO – 1234ze(E) – POE 520.....	230

Annexe G

Tableau G. 1 : Viscosité cinématique mesurée des huiles de lubrification étudiées..	231
---	-----

Nomenclature

Lettres latines

$\Delta\eta$	Viscosité dynamique résiduelle	[Pa.s]
$\Delta\eta_c$	Viscosité dynamique proche du point critique	[Pa.s]
$\Delta\eta_H$	Viscosité dynamique résiduelle	[Pa.s]
η^*	Viscosité dynamique du gaz dilué	[Pa.s]
$\Delta G^\#$	Énergie de mise en mouvement d'un liquide	[J.mol ⁻¹]
a	Paramètre énergétique de l'équation d'état	[J.m ³ .mol ⁻¹]
A	Énergie libre d'Helmholtz	
A _n	Anergie	[J]
B _η	Deuxième coefficient du Viriel	
b	Covolume molaire, paramètre de l'équation d'état	[m ³ .mol ⁻¹]
D	Diamètre	[m]
Ex	Exergie	
F	Force	[N]
f	Fugacité	[Pa]
f _{ij}	Paramètre d'interaction binaire	
G	Énergie libre de Gibbs	[J.mol ⁻¹]
h	Constante de Planck (= 6.62617.10 ⁻³⁴)	[J.s]
h	Hauteur	[m]
K _i	Coefficient de partage du composé i	
k	Facteur d'élargissement	
k _B	Constante de Boltzmann (= 1.380649.10 ⁻²³)	[J.K ⁻¹]
k _{ij}	Paramètre d'interaction binaire de l'équation d'état	
L	Liquide	
l _f	Position finale	[m]
l _i	Position initiale	[m]
l _{ij}	Paramètre d'interaction binaire	
l _{ji}	Paramètre d'interaction binaire	
M _i	Masse molaire moléculaire du composé i	[g.mol ⁻¹]
m _i	Masse du composé i	[g]
m _{ij}	Paramètre d'interaction binaire	
N	Nombre de mesures, points	
N _A	Nombre d'Avogadro (= 6.02204.10 ²³)	[mol ⁻¹]
n	Nombre total de moles	[mol]
n _i	Quantité de matière du composé i	[mol]
P	Pression	[Pa]/[bar]

p	Pureté	
\dot{Q}	Flux de chaleur	$[J.s^{-1}]/[W]$
R	Constante des gaz parfaits ($= 8.314472$)	$[J.mol^{-1}.K^{-1}]$
S	Section	$[m^2]$
	Taux de cisaillement	$[s^{-1}]$
s	Entropie	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
T	Température	$[^{\circ}C]/[K]/[^{\circ}F]$
T^*	Température adimensionnelle	
T_0	Température conformelle	$[^{\circ}C]/[K]/[^{\circ}F]$
u_c	Incertitude composée	
V	Volume / Vapeur	$[m^3]$
v	Volume molaire	$[m^3.mol^{-1}]$
v	Vitesse	$[m.s^{-1}]$
w	Fraction massique	
x	Fraction molaire de la phase liquide	
y	Fraction molaire de la phase vapeur	
Z	Coefficient de compressibilité	
z_i	Fraction molaire globale du composé i	

Lettre grecques

Ω	Intégrale de collision de Lennard-Jones	
Ω_a	Variable de l'équation d'état généralisée	
Ω_b	Variable de l'équation d'état généralisée	
	Coefficient Pression-Volume	$[Pa^{-1}.s^{-1}]$
α	Terme dépendant de la température	
	Énergie d'Helmholtz réduite	
β	Taux de vaporisation	
β_i	Paramètre de la fonction $\alpha(T)$	
γ_i	Coefficient d'activité du composé i	
Δ	Différence	
δ	Masse volumique réduite	
ε	Valeur limite	
ε	Paramètre de Lennard-Jones	$[J]$
ε_0	Paramètre de Lennard-Jones d'un fluide de référence	$[J]$
η	Viscosité dynamique	$[Pa.s]$
θ	Facteur de forme	
ν	Viscosité cinématique	$[mm^2.s^{-1}]/[cSt]$
ϱ_0	Masse volumique conformelle	$[g.cm^{-3}]$
ϱ_i	Masse volumique du composé i	$[g.cm^{-3}]$
	Écart-type	
σ	Diamètre moléculaire	$[m]$
	Facteur de proportionnalité	

σ_0	Paramètre de Lennard-Jones d'un fluide de référence	[m]
	Période d'oscillation	[s]
τ	Force de cisaillement	[Pa]
	Inverse de la température réduite	
$\tau_{0, ij}$	Paramètre de la fonction f_{ij}	
$\tau_{1, ij}$	Paramètre de la fonction f_{ij}	
$\tau_{2, ij}$	Paramètre de la fonction f_{ij}	
ϕ	Coefficient de fugacité	
	Facteur de forme	
ω	Facteur acentrique	

Indices

c	Propriété critique
exp	Valeur expérimentale
i	Fait référence au composé i
j	Fait référence au composé j
oil	Fait référence à l'huile
r	Propriété réduite
ref	Fait référence au fluide frigorigène / Valeur de référence
T	Total

Exposants

#	Propriété d'écoulement
0	Idéal(e)
gaz	gaz
E	Excès
ID	Idéal(e)
L	liquide
liq	liquide
r	résiduelle
sat	Saturation
V	Vapeur

Abréviations

AAD	Absolute Average Deviation
AB	Alkyl-Benzène
ADEME	Agence de l'environnement et de maîtrise de l'énergie (FR)
ANSI	American National Standard Institute
ASHRAE	American Society of Heating, Refrigeration and Air Conditioning Engineers
CAS	Chemical Abstracts Service
CFC	Chlorofluorocarbones

COP	Coefficient de Performance
COP21	Conférence des Parties 21
CTP	Centre de Thermodynamique des Procédés
CVV	Cellule à volume variable
EG	Ethylène Glycol
EHD	Elastohydrodynamique
GES	Gaz à effet de serre
GUM	Guide for Uncertainties Measurement
GWP	Global Warming Potential
HCFC	Hydrochlorofluorocarbones
HD	Hydrodynamique
HFC	Hydrofluorocarbones
HFO	Hydrofluoro-oléfines
HX	Échangeur de chaleur intermédiaire
MO	Huile minérale
ODP	Ozone Depletion Potential
PAC	Pompe à chaleur
PAG	Poly-alkylglycol
PAO	Poly-alpha-oléfines
PIB	Paramètre d'interaction binaire
PID	Process and Instrumentation Diagram
POE	Polyolester
REFPROP	Reference Fluid Properties
ROLSI®	Rapid On-Line Sampler Injector
RSE	Responsabilité Sociétale des Entreprises
VI	Indice de viscosité
VPT	Viscosité-Pression-Température

Introduction générale

Cela fait quelques décennies que la société humaine a, en majorité, pris conscience de l'urgence climatique qui se profile devant nous. Les mesures prises tour à tour avec les protocoles de Montréal (1987), Kyoto (1997) et Kigali (2016), la COP21 (2015) ou encore la convention citoyenne pour le climat (2020) visent toutes les mêmes objectifs. Nous devons transformer notre société pour faire face au changement climatique. Cela passe par des actions pour réduire les émissions de gaz à effet de serre (GES), décarboner l'énergie, réduire et recycler les déchets, réduire l'utilisation d'énergie d'origine fossile et réduire la consommation d'énergie.

L'efficacité énergétique fait partie de ces objectifs et passe par des innovations technologiques et sociales. Les pompes à chaleur sont des innovations technologiques permettant de produire plusieurs unités d'énergie sous forme de chaleur pour une seule consommée sous forme d'électricité. De fait, elles sont pertinentes pour réduire la consommation d'énergie.

L'alimentation de cette technologie avec la valorisation de chaleur fatale permet de remplir les objectifs de réduction des déchets (énergétiques ici) et de réduction de l'utilisation d'énergie fossile (en remplaçant la production de chaleur par combustion par exemple). Selon l'origine de l'électricité utilisée (bas carbone nucléaire ou renouvelable), ce couplage produit de l'énergie décarbonée.

Cette thèse s'inscrit dans un projet industriel de développement d'une pompe à chaleur haute température et son intégration dans un procédé de séchage. Plus précisément, la problématique abordée dans ce travail est celle de la sélection d'une huile de lubrification pour une pompe à chaleur haute température fonctionnant sur la base d'un cycle transcritique.

Ce sujet est critique pour les différents acteurs concernés. D'un côté, la recherche, qu'elle soit académique ou industrielle, a pour objectif le développement de pompes à chaleur adaptées aux défis posés par l'efficacité énergétique. Les températures ciblées sont de plus en plus élevées, les fluides de travail utilisés changent et les applications et contraintes aussi.

De l'autre côté, pour pouvoir proposer des solutions, il est nécessaire de travailler avec les compressoristes afin d'établir des conditions de travail pour le compresseur. Les fabricants d'huile doivent pouvoir répondre à ces nouvelles applications et

proposer des produits adaptés. Les groupes développant de nouvelles solutions, les compressoristes et les fabricants d'huiles travaillent ensemble.

En conséquence, nous présentons une méthodologie pour la sélection d'une huile de lubrification adaptée à une pompe à chaleur donnée (températures, pressions et fluide frigorigène fixés). Nous proposons un ensemble cohérent, composé d'un dispositif expérimental et de modèles, pour mesurer et prédire les propriétés des mélanges fluide frigorigène – huile de lubrification. L'ensemble permet de tracer des diagrammes de Daniel, outils indispensables à la sélection de l'huile de lubrification.

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous présenterons le contexte de ce travail, les raisons de l'importance de l'huile de lubrification et de sa sélection. Dans le deuxième chapitre nous détaillerons le dispositif expérimental, les équipements de mesure dont il est composé, les incertitudes associées et les protocoles de mesure. Dans le troisième chapitre nous exposerons les modèles utilisés pour tracer les diagrammes de Daniel. Nous présenterons les modèles de corps purs et de mélanges. Puis dans le quatrième et dernier chapitre nous présenterons les résultats obtenus durant cette thèse.

Chapitre I : Contexte

1. Introduction

a. Chaleur fatale

La consommation de combustibles, majoritairement du gaz (*Climat, Air et Énergie : Chiffres-clés - édition 2018*, 2018), liée à un usage énergétique a été estimée à 270 TWh, en 2013 dans l'industrie française, en faisant le 3^e poste de consommation d'énergie en France, derrière le secteur Résidentiel et celui du Transport. La plupart de cette énergie industrielle est utilisée par les fours et séchoirs (Figure I. 1).

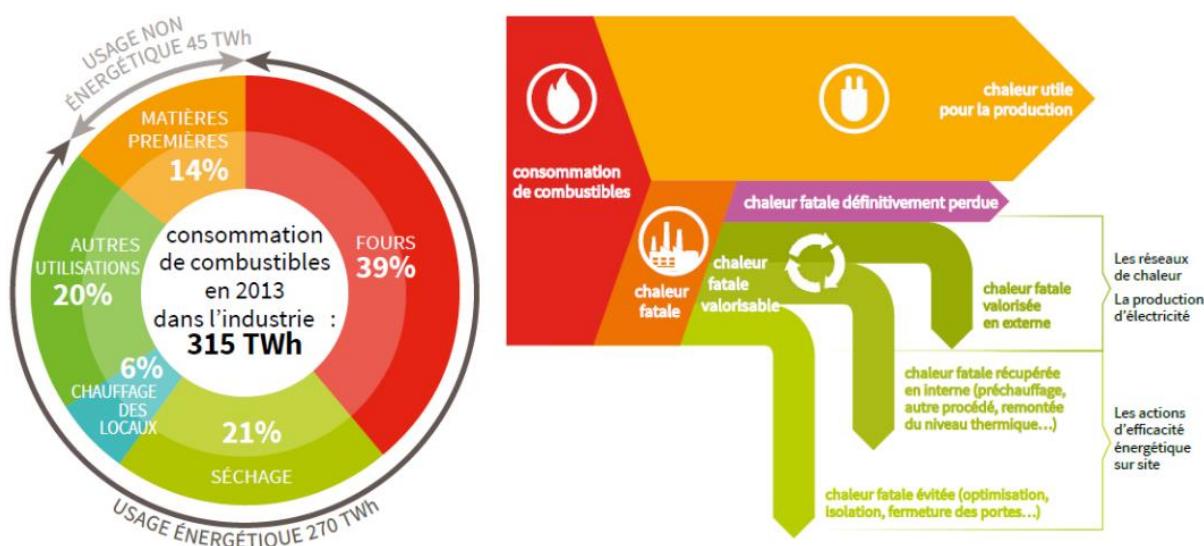


Figure I. 1 : Utilisation de la chaleur résultante de la consommation de combustibles. Source : (*La chaleur fatale*, 2017).

Lors du fonctionnement d'un procédé de production ou de transformation, une partie de l'énergie fournie au procédé n'est pas utilisée. Cette énergie, dégagée sous forme de chaleur, est appelée chaleur fatale. Une partie de cette chaleur est récupérable et valorisable (Figure I. 1).

En France, la chaleur fatale industrielle est estimée à 109.5 TWh/an, ce qui correspond à 36% de la consommation de combustibles de l'industrie. Pour réduire la chaleur fatale, plusieurs actions peuvent être envisagées :

- L'optimisation des équipements existants, en améliorant la régulation et les systèmes d'utilisation de l'énergie.
- La récupération de chaleur, en optimisant les flux de chaleur (mise en cascade de procédés) ou en intégrant des dispositifs de récupération (échangeurs, pompes à chaleur,...)

- Le remplacement des équipements existants par de nouveaux, plus performants.

Quelles que soient les actions entreprises, les effluents de chaleur fatale doivent souvent être traités avant leur rejet (raisons techniques ou réglementaires), ce qui engendre des coûts de traitement. La récupération et la valorisation de cette chaleur fatale constituent donc un potentiel d'énergie intéressant à exploiter

La récupération de chaleur fatale consiste à mettre en regard les sources de chaleur fatale, avec les différents besoins d'un site industriel, voire même d'un parc industriel entier. La perte de chaleur devient alors un gain énergétique, économique et environnemental.

L'intérêt de la valorisation est donc multiple et à plusieurs échelles. Pour une entreprise, la valorisation de la chaleur fatale permet de limiter l'achat d'énergie extérieure (donc de réaliser un gain économique). Elle permet aussi de réduire les émissions de gaz à effet de serre (par l'utilisation d'une énergie de récupération à contenu d'équivalents CO₂ nul et par l'empêchement d'émission de polluants issus de la combustion). Enfin, elle constitue un moyen de développer la stratégie RSE de l'entreprise (Responsabilité Sociétale des Entreprises) par la valorisation de chaleur fatale.

A l'échelle d'un territoire, la valorisation de chaleur fatale permet de répondre à un besoin en chaleur dans un bassin de population, de contribuer à la lutte contre le réchauffement climatique et de créer une synergie économique et environnementale avec le tissu industriel (projet d'Écologie Industrielle et Territoriale par exemple).

Enfin, à l'échelle du pays, cette valorisation permet de réduire les importations d'énergie, de diminuer la dépendance énergétique, de favoriser le développement industriel par l'investissement dans des équipements de valorisation et de respecter les engagements environnementaux permettant de lutter contre le réchauffement climatique.

b. Exploitation de la chaleur fatale

La chaleur fatale peut se présenter sous plusieurs formes : des rejets gazeux ou liquides en passant par le large spectre des rejets diffus (Figure I. 2). Leur captage est alors plus ou moins aisé. Par exemple, les rejets liquides dans les purges de

chaudières sont plus facilement récupérables que des rejets gazeux issus des fumées de fours. Les rejets diffus, eux, sont logiquement les plus difficiles à capter.

La température de la chaleur perdue est généralement comprise entre 30 et 90°C (industries agroalimentaires, papier-carton, chimie) ou entre 200 et 500 °C (industries des métaux, verre, ciment). Presque la moitié de la chaleur fatale industrielle en France est perdue à plus de 100°C (52.9 TWh).

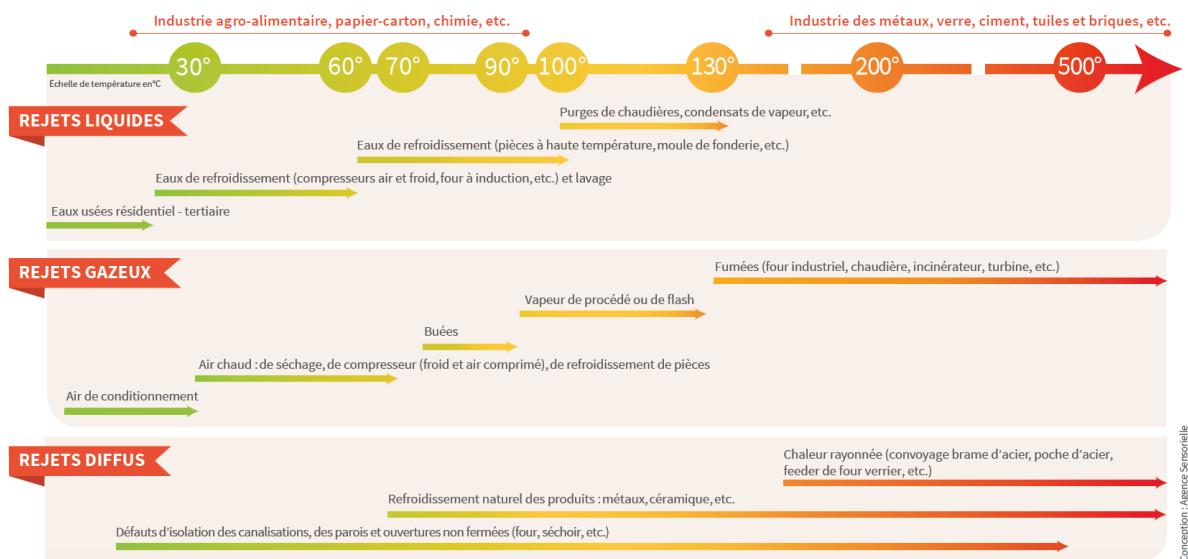


Figure I. 2 : Origine et caractéristiques des rejets thermiques. Source : (La chaleur fatale, 2017).

Différentes solutions de récupération d'énergie fatale existent. La plupart implique un échangeur qui permet de récupérer de l'énergie sur : les fumées des fours ou des chaudières à vapeur, les condenseurs de groupes froids, les buées de séchage.

Si la température de l'effluent est supérieure à la température d'un besoin en chaleur, l'échangeur de chaleur est la solution à privilégier. Si ce n'est pas le cas, une solution couplant un échangeur de chaleur et une pompe à chaleur (PAC) peut être utilisée. L'échangeur permet d'optimiser les échanges de chaleur entre différents flux et la PAC permet d'exploiter la chaleur restante en sortie de l'échangeur en élevant sa température.

Si le site industriel n'a aucun besoin en chaleur, la valorisation de chaleur fatale peut se faire sur un autre site industriel proche ou dans un réseau de chaleur.

Enfin, si la valorisation sous forme de chaleur n'est pas possible et que le niveau des rejets thermiques le permet (typiquement entre 150 et 200°C), la chaleur récupérée peut être transformée en électricité à l'aide d'un cycle organique de Rankine (ORC).

Bien souvent, une valorisation directe par un simple échangeur n'est pas possible car le niveau thermique de cette chaleur fatale n'est pas suffisant. La pompe à chaleur est alors une technologie intéressante car elle permet de rehausser la température des

rejets thermiques pour une valorisation interne ou externe (Annexe A). Ces deux axes de valorisation thermique sont complémentaires.

Note : Les PAC à compression mécanique sont les plus répandues de par la simplicité de leur cycle. Des technologies comme la PAC à absorption permettent d'obtenir les mêmes résultats en remplaçant la plupart des besoins électriques par de la chaleur.

Ce travail s'intéresse à la valorisation de chaleur fatale par l'intégration d'une pompe à chaleur. En particulier, la pompe à chaleur développée récupère la chaleur perdue dans un séchoir pour chauffer un flux d'air.

c. Cas du séchage industriel

La consommation de combustibles des procédés de séchage en France équivaut à 65 TWh en 2014, soit 21% de la consommation totale industrielle (toutes industries confondues). Les pertes thermiques associées à ces procédés sont évaluées à 40 TWh. Plus particulièrement, d'après un rapport de 2012, les procédés de séchage dans l'industrie papetière représentent 39% de la consommation énergétique (soit le premier secteur industriel) (*L'efficacité énergétique dans l'industrie : verrous et besoins en R&D*, 2012). Cette consommation énergétique représente 10 à 30% de leurs coûts de production. Les procédés de séchage industriels représentent donc un puits de chaleur fatale non négligeable.

Dans l'industrie papetière, le procédé de séchage permet de retirer l'eau restante dans la feuille de papier. La solution la plus utilisée est l'évaporation de l'eau par conduction. La feuille de papier passe sur des cylindres alimentés en vapeur d'eau surchauffée. De l'air sec est envoyé dans le séchoir et se charge en eau (buées).

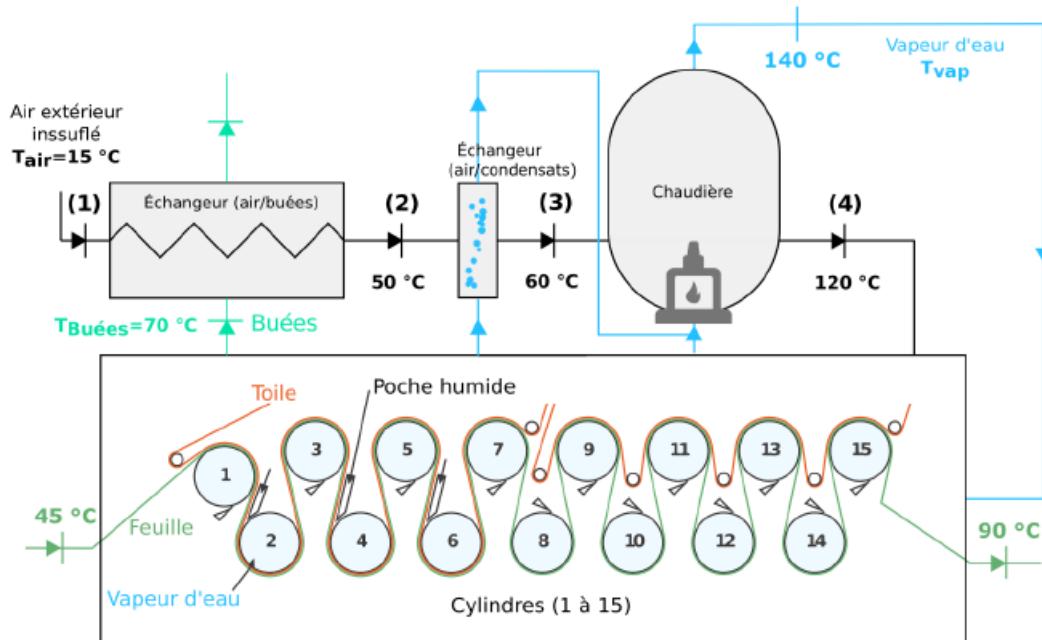


Figure I. 3 : Schéma d'un séchoir à papier alimenté en vapeur d'eau. Source : (Besbes, 2015).

Un simple échangeur entre l'air humide extrait et l'air sec entrant (Figure I. 3) ne permet de récupérer qu'une faible quantité de chaleur (estimée à moins de 8% de l'énergie introduite dans le sécheur).

Pour récupérer la plus grande partie de l'énergie perdue, il faut refroidir l'air extrait à un niveau de température suffisamment bas ($T < T_{rosée}$) pour condenser une partie significative de l'eau contenue dans l'air (chaleur latente de vaporisation). Cependant la chaleur récupérée est alors à un niveau de température trop bas pour être utilisée directement par le sécheur. Pour ce faire, l'utilisation d'une pompe à chaleur est nécessaire.

Parce que l'écart de température au condenseur est élevé (typiquement de 60 à 120°C), le COP est faible (environ 2) et ne permet pas d'assurer une rentabilité économique du dispositif.

EDF s'est penché sur l'optimisation et le développement d'une PAC permettant ce grand écart de température au condenseur et la rentabilité de l'installation. Une étude EDF/Armines sur l'optimisation d'intégration de pompes à chaleur haute température à compression mécanique de vapeur a été réalisée (Besbes, 2015). Son objectif est le développement d'une pompe à chaleur permettant d'assurer la rentabilité de l'installation. Les contraintes de l'analyse sont les suivantes :

- Source de chaleur : air humide saturé à 50°C
- Puits de chaleur : air sec à 60°C, devant être chauffé à 120°C

Il s'agit des températures typiques que l'on retrouve dans un sécheur et qui seront utilisées pour le développement de la maquette de pompe à chaleur.

Un modèle a été développé et a prouvé que, pour ces niveaux de température, l'utilisation d'un cycle transcritique associé au fluide HFC-32 permet de multiplier le COP d'un facteur proche de 2 par rapport à une PAC classique. Le cycle développé est présenté en Figure I. 4.

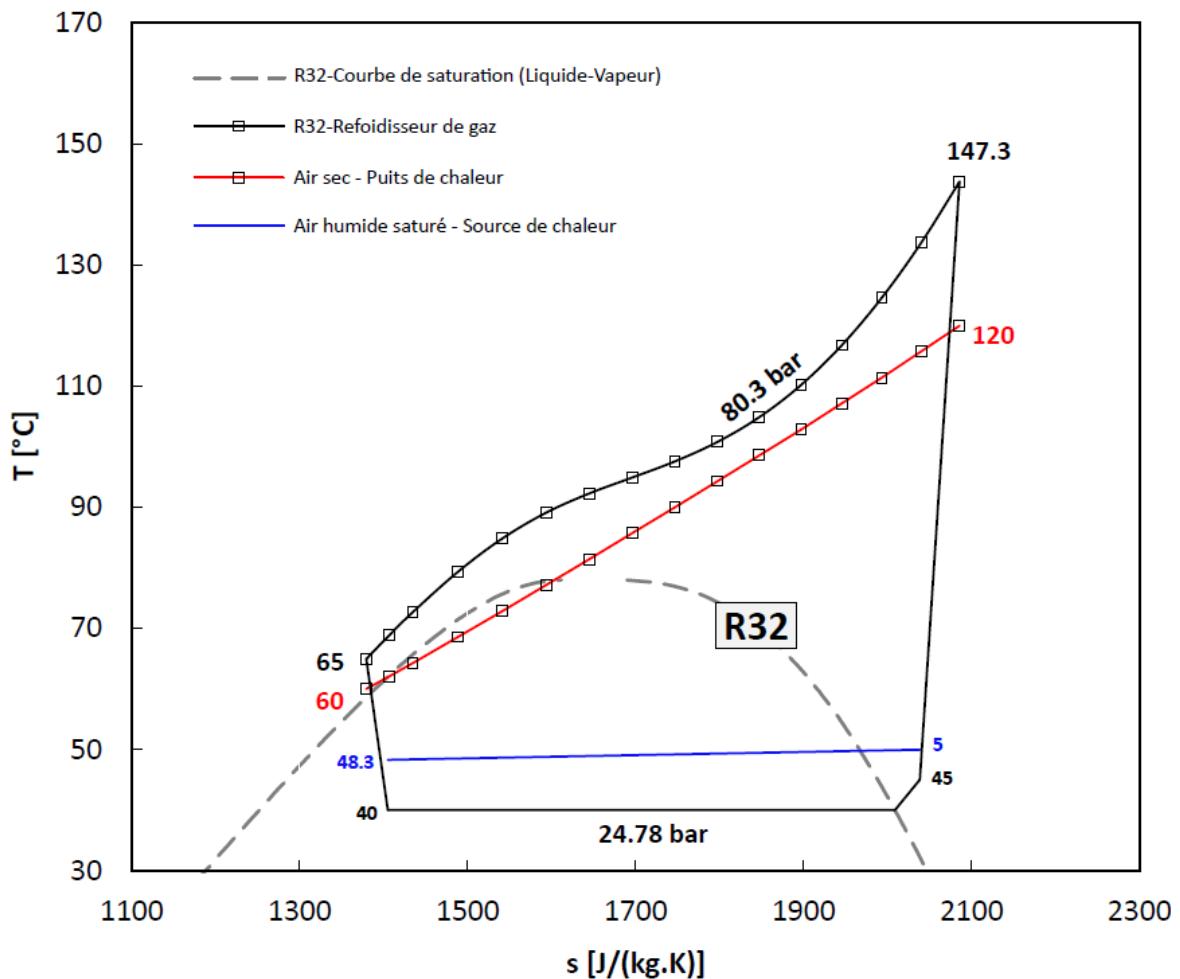


Figure I.4 : Cycle transcritique de la première maquette TRANSPAC. Source : (Besbes, 2015).

Les sélections du type de cycle thermodynamique et du fluide frigorigène ont été effectuées sur la base d'une analyse exergétique. L'analyse exergétique est une manière d'optimiser les échanges d'énergie. Le travail effectué lors d'une première thèse (Besbes, 2015) a montré que l'utilisation d'un cycle transcritique permet de limiter la perte d'exergie lors de l'échange de chaleur au condenseur. La destruction d'exergie (ou création d'anergie) est représentée par l'aire entre les courbes d'évolution des fluides impliqués (Figure I. 5). L'optimisation exergétique revient à

minimiser cette aire. Dans un cycle transcritique, le condenseur est remplacé par un refroidisseur de gaz qui permet d'optimiser les échanges de chaleur.

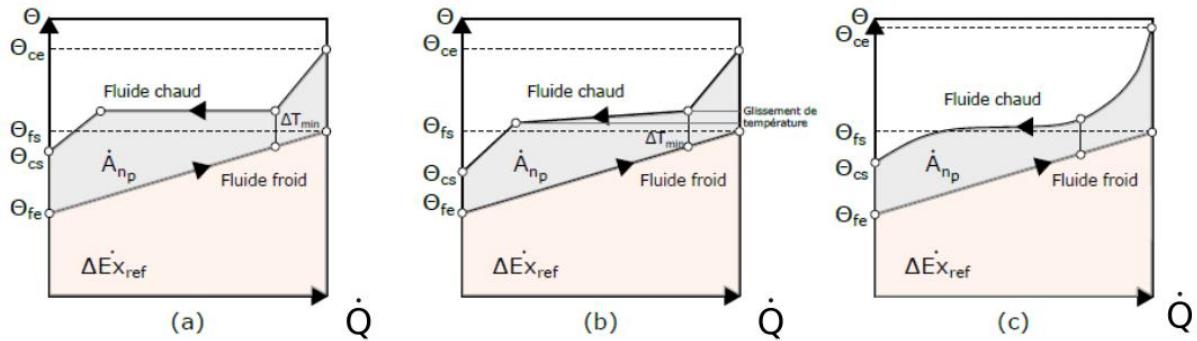


Figure I.5 : Comparaison de la destruction d'exergie dans trois cas différents. Θ : Température de Carnot $1-T_0/T$, Q : énergie échangée. (a) : condenseur avec fluide azéotropique, (b) : condenseur avec fluide non-azeotropique, (c) : refroidisseur de gaz. An_p : anergie produite. Source : (Besbes, 2015).

Note : On peut considérer l'énergie thermique comme étant composée d'exergie et d'anergie. L'exergie est l'énergie récupérable sous forme de travail et l'anergie est celle qui doit être utilisée sous forme de chaleur. La chaleur n'est pas une énergie considérée « noble » comme l'énergie mécanique, électrique ou électromagnétique. A ce titre, la perte d'exergie (ou création d'anergie) correspond à une dégradation de l'énergie et une perte de potentiel. Lors d'un échange de chaleur, l'exergie et l'anergie sont exprimées respectivement par les équations I-1 et I-2 :

$$Ex_{\dot{Q}} = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \dot{Q} \quad I-1$$

$$An_{\dot{Q}} = \frac{T_0}{T} \dot{Q} \quad I-2$$

Où Ex correspond à l'exergie, An est l'anergie, Q est la chaleur échangée, et $1-T_0/T$ est la température de Carnot.

Après le développement de cette preuve de concept, EDF développe maintenant un démonstrateur de taille industrielle, pour lequel un brevet est déposé. Actuellement, aucune PAC commerciale transcritique ne permet d'atteindre des températures supérieures à 100°C (Arpagaus et al., 2018).

Le projet, démarré en 2017, soutenu par l'ADEME et porté par EDF vise le développement d'une pompe à chaleur pour récupérer la chaleur des buées extraites d'un séchoir de papeterie, pour chauffer un flux d'air sec. Le démonstrateur développé sera installé sur le site d'un industriel du secteur papetier, partenaire du projet.

Bien que tous les composants existent commercialement, aucun compresseur commercial ne fonctionne dans ces conditions de températures en cycle transcritique. L'objectif est donc d'adapter un compresseur commercial à pistons à ces conditions pour une application

industrielle et une rentabilité économique (donc un COP élevé). Puisque ce compresseur doit être adapté, l'huile de lubrification doit l'être aussi. L'huile de lubrification doit être choisie pour fonctionner à haute température avec un cycle transcritique.

Les conditions de fonctionnement sur le site du papetier sont :

- Source de chaleur : buées à 88°C
- Puits de chaleur : air sec devant être chauffé de 97 à 140°C

Le cycle de la pompe à chaleur fonctionne avec le HFO-1234ze(E), qui permet d'atteindre des performances énergétiques similaires à celles d'un cycle transcritique fonctionnant au HFC-32 (Figure I. 6).

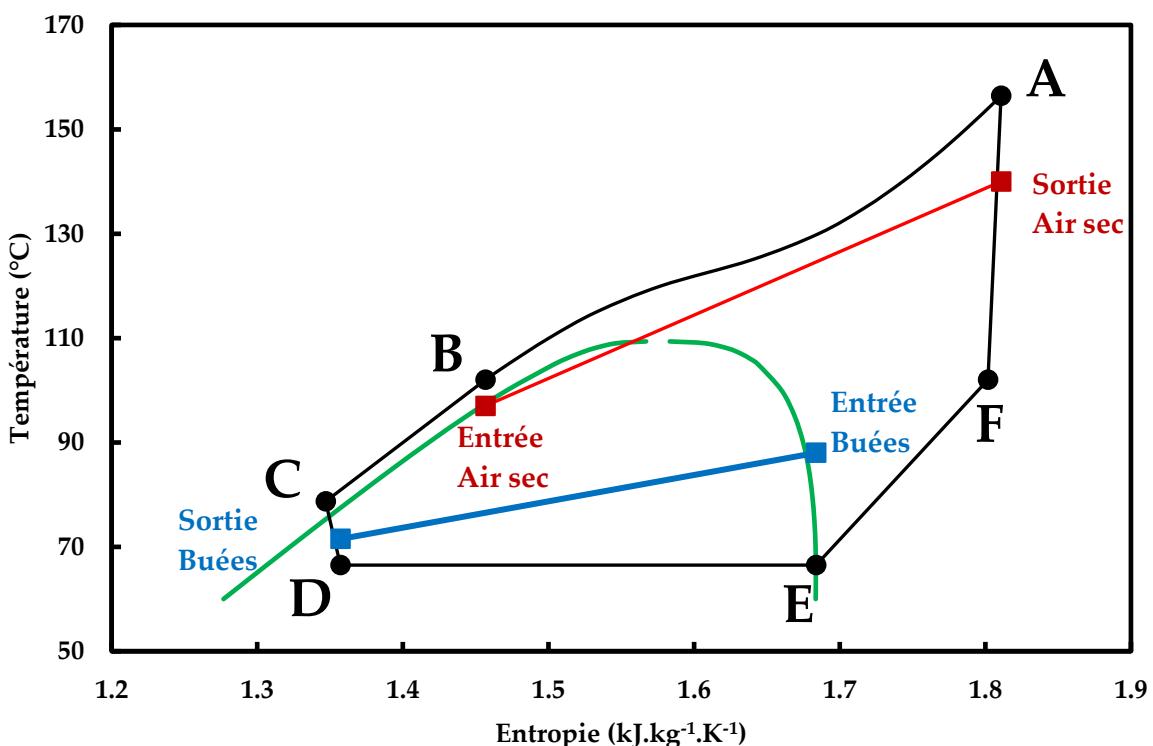


Figure I. 6 : Cycle transcritique représenté sur le diagramme Température-Entropie du HFO-1234ze(E).

2. Fluides frigorigènes

Les fluides frigorigènes sont les fluides de travail des pompes à chaleur et des systèmes de réfrigération. Ils sont choisis pour leur capacité calorifique importante. En effet, ils permettent le transport de chaleur d'une source chaude (qui se refroidit alors) à un puits froid (qui se réchauffe).

Ils sont classés en différentes catégories (Figure I. 7), selon leur nature chimique :

- Les chlorofluorocarbures (CFCs)
- Les hydrochlorofluorocarbures (HCFCs)
- Les hydrofluorocarbures (HFCs)

- Les hydrofluoro-oléfines (HFOs)
- Les hydrocarbures (composés organiques)
- L'ammoniac (composé inorganique)
- Les fluides dits naturels

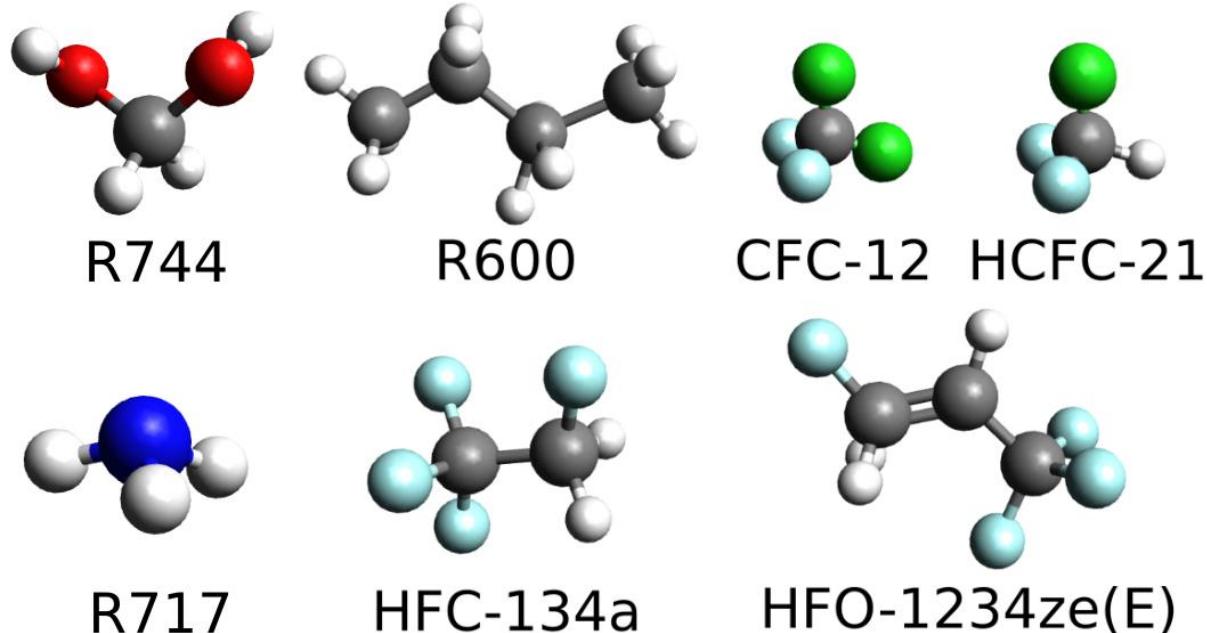


Figure I. 7 : Exemples de fluides frigorigènes. Gris : Carbone, Blanc : Hydrogène, Rouge : Oxygène, Bleu foncé : Azote, Vert : Chlore, Bleu clair : Fluor.

Historiquement, les premiers fluides frigorigènes utilisés sont les fluides dits naturels, les fluides inorganiques et les hydrocarbures (Calm, 2008). Cependant, ces deux derniers groupes de fluides présentent de fortes toxicité et une inflammabilité élevée.

Pour pallier ces problèmes, les CFCs ont été développés en remplaçant des atomes d'hydrogène par des atomes halogénés tels que le fluor, le chlore et le brome. Ce n'est que plus tard, que le potentiel de déplétion de la couche d'ozone (ODP) de ces fluides a été découvert. Le protocole de Montréal (1987) impose l'abandon de ces fluides. Les HCFCs sont utilisés comme fluides de transition en attendant de pouvoir généraliser l'utilisation des HFCs, qui ne contiennent plus de chlore.

Le protocole de Kyoto (1997) et son amendement (2012) donnent des objectifs de diminution des émissions de gaz à effet de serre (GES).

En 2016, l'amendement de Kigali prévoit la réduction des émissions de HFCs, gaz à forts potentiels de réchauffement climatique (GWP), jusqu'à 2050.

La réglementation F-gas rythme la réduction d'utilisation des HFCs avec un calendrier progressif de réduction des mises sur le marché des HFCs (*phase-down*, voir Figure I. 8) et l'interdiction d'utilisation de HFCs à forts GWP dans les applications où des alternatives existent ou sont amenées à exister.

Les HFOs, quatrième génération de fluides frigorigènes, sont étudiés pour remplacer les HFCs (McLinden et al., 2014). Mais les fluides naturels, inorganiques et les hydrocarbures sont aussi étudiés, notamment en couplage avec une innovation des systèmes les exploitant. En effet, ils possèdent un faible GWP et un ODP nul (Granryd, 2001). Cependant, l'un des problèmes majeur des hydrocarbures reste leur forte inflammabilité, qui demande des précautions de sécurité importantes.

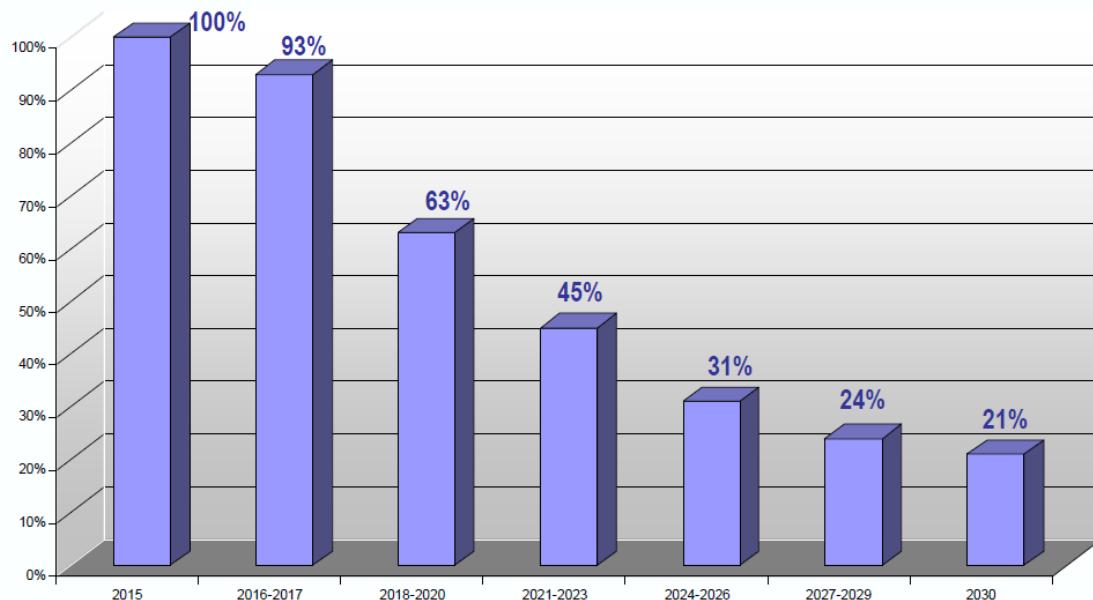


Figure I. 8 : Phase-down prévu de l'utilisation des HFCs. Basée sur la période de référence 2009-2012.

Au cours des différents changements imposés par les réglementations, les mélanges de fluides frigorigènes ont été utilisés pour mitiger les effets des fluides purs (diminuer le GWP, la toxicité ou l'inflammabilité). Ils sont encore utilisés aujourd'hui pour pallier les moins bonnes performances énergétiques des HFOs.

Ces mélanges peuvent être azéotropiques, quasi-azéotropiques ou zéotropes. Il n'existe pas de meilleur fluide frigorigène dans l'absolu. Un fluide (mélange ou pur) doit être sélectionné en fonction d'une application précise. Ainsi dans certains cas, le glissement de température des mélanges zéotropes peut être un avantage et dans d'autres, un inconvénient.

La norme ANSI/ASHRAE 34 permet de classer les fluides frigorigènes selon leur toxicité (de A à B) et leur niveau d'inflammabilité (de 1 à 3). Elle est présentée en Annexe A.

3. Compresseurs

Un compresseur est un dispositif qui augmente la pression d'un gaz. La technologie du compresseur est déterminante dans la stratégie de lubrification mise en place. Il

existe deux grandes familles de compresseurs : volumétriques (Figure I. 9) et turbocompresseurs. Ces derniers ne seront pas traités ici. Le principe d'un compresseur volumétrique est de réduire mécaniquement le volume d'un gaz pour en augmenter la pression.

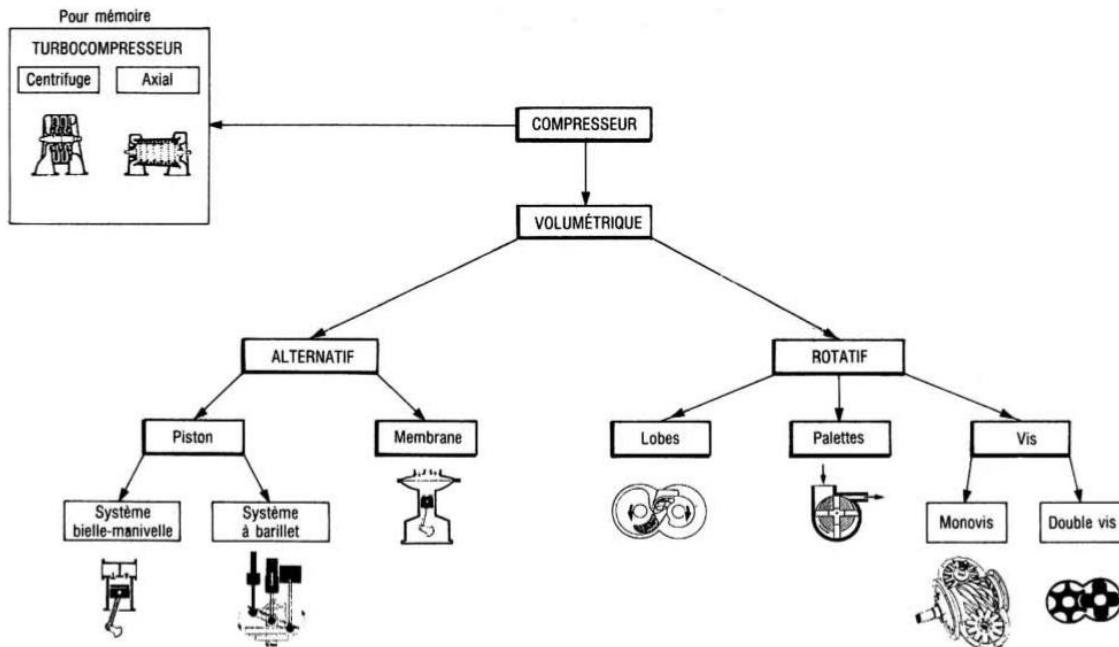


Figure I. 9 : Types de compresseurs volumétriques. Source : (DESTOOP, 1989).

Compresseurs à pistons. La variation de volume est obtenue par le mouvement d'un piston à l'intérieur d'un cylindre (ou chemise). La rotation d'un vilebrequin est transformée en translation grâce à la bielle (Figure I. 10).

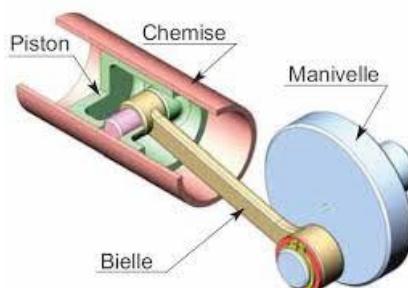


Figure I. 10 : Schéma d'un système piston-bielle-vilebrequin (manivelle). Source : http://www.tunischool.com/sites/default/files/documents/mecanique/pdf/transf_transf_mvt_cours.pdf au 07/03/2021.

La descente du piston crée une aspiration qui permet d'ouvrir un clapet et d'admettre le gaz dans le cylindre. Lorsque le piston remonte, le volume occupé par le gaz dans le cylindre diminue et sa pression augmente. Sous l'effet de la pression, un clapet est ouvert et le gaz expulsé (Figure I. 11).

La lubrification a le plus souvent lieu par barbotage. Lorsque le piston est en position basse (aspiration), il plonge dans l'huile et la projette sur toutes les surfaces solides lors de sa montée (compression).

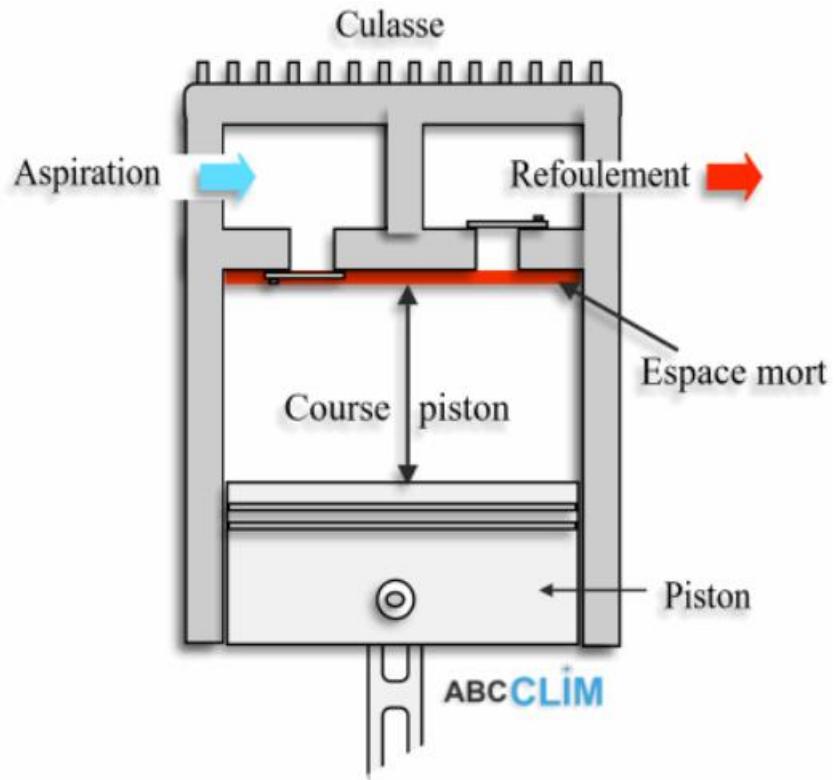


Figure I. 11 : Schéma d'un piston de compresseur. Source : <https://www.abclim.net/calcul-compresseur-volumetrique.html> au 07/03/2021.

Compresseurs à palettes. Un rotor excentré tourne à l'intérieur d'un cylindre (Figure I. 12). Des palettes coulissent dans leur logement et sont plaquées contre la paroi par l'effet de la force centrifuge. Le volume contenu entre deux palettes est variable. Les compresseurs à palettes fonctionnent selon trois phases : l'aspiration, la compression et le refoulement.

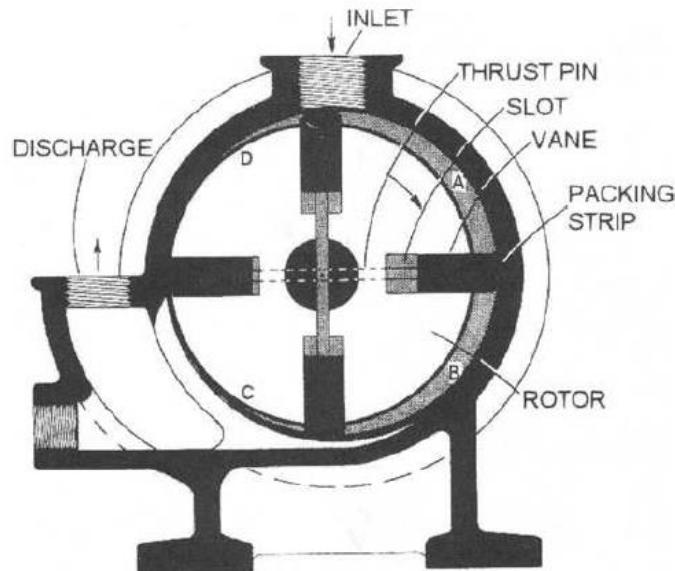


Figure I. 12 : Schéma d'un compresseur à palettes. Source : (Totten et al., 2003).

Compresseurs à lobes. Les compresseurs à lobes fonctionnent sur le même principe que les compresseurs à palettes. Deux rotors tournent en sens inverse l'un de l'autre. L'espace entre les lobes permet des cycles d'aspiration, de compression et de refoulement (Figure I. 13). La lubrification de ce type de compresseur est assurée par une pompe attelée.

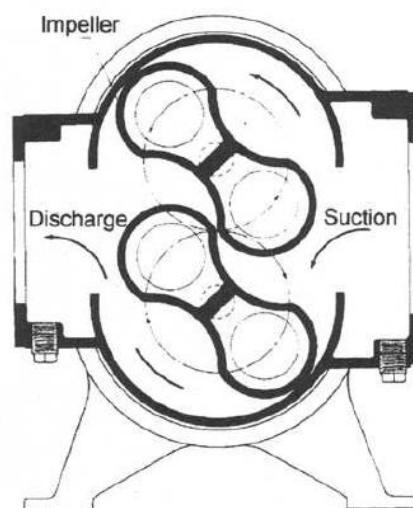


Figure I. 13 : Schéma d'un compresseur à lobes. Source : (Totten et al., 2003)

Compresseurs à vis. Les compresseurs à vis sont constitués d'un ou deux rotors (respectivement mono ou bi-vis). Dans un compresseur mono-vis, deux satellites sont disposés de part et d'autre d'une vis sans fin (Figure I. 14). Les compresseurs bi-vis sont composés de deux rotors, deux vis qui tournent dans des sens opposés. Le

gaz est piégé entre deux filetages. Entre l'aspiration et le refoulement, le gaz est comprimé plusieurs fois.

L'huile de lubrification est injectée sur le rotor principal. Le lubrifiant assure alors l'étanchéité entre les vis, le refroidissement des gaz.

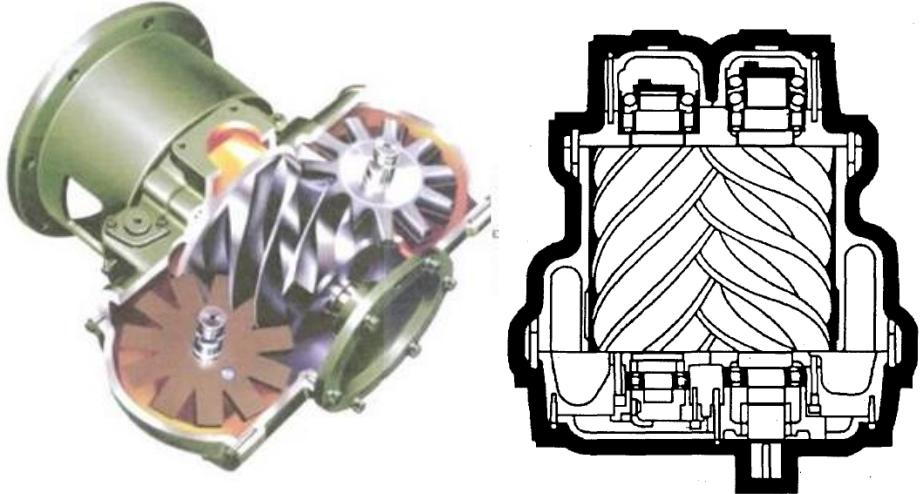
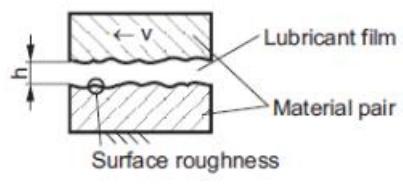


Figure I. 14 : Schéma d'un compresseur mono-vis et bi-vis. Source : [campus.mines-douai](http://campus.mines-douai.fr) et (Totten et al., 2003).

4. Huiles de lubrification

Dans les systèmes de réfrigération et les pompes à chaleur, les huiles de lubrification permettent de lubrifier les parties mécaniques mobiles des compresseurs, d'assurer l'étanchéité de certaines parties et de dissiper la chaleur lors de la compression. L'huile doit former un film d'huile entre les surfaces solides. Lorsque le film est trop fin, il existe un risque de contact entre les surfaces solides. Lorsque le film est trop épais, la friction est augmentée ainsi que la charge du moteur et la consommation électrique. En plus de son rôle de lubrification, l'huile assure un rôle caloporteur et d'agent de refroidissement, de réduction du bruit et d'évacuation des débris et impuretés qui peuvent circuler dans le système.



- Boundary friction ($h \rightarrow 0$)
- Mixed film friction ($h \approx R$)
- Elastohydrodynamic lubrication ($h > R$)
- Hydrodynamic lubrication ($h \gg R$)

Figure I. 15 : Épaisseur du film d'huile selon le régime de lubrification. Source : (Mang and Dresel, 2007).

Il existe différents régimes de lubrification qui décrivent la mise en contact de deux surfaces solides (Figure I. 15). Ces régimes dépendent de variables telles que la vitesse (linéaire ou angulaire) de mouvement des parties solides, de la charge imposée sur ces surfaces de contact ou de la viscosité du lubrifiant utilisé. Il existe quatre régimes :

- Lors de la lubrification limite, un film de quelques nanomètres sépare les deux surfaces solides. Les frottements sont importants et la lubrification dépend des propriétés physico-chimiques des surfaces solides et du lubrifiant.
- Le régime de lubrification mixte, est une zone de transition entre la lubrification limite et hydrodynamique ou élastohydrodynamique. Elle intervient lorsque le film de lubrifiant n'est pas assez épais pour recouvrir entièrement toutes les aspérités des surfaces solides. Les régimes hydrodynamiques et de lubrification limite peuvent coexister.
- En régime élastohydrodynamique (EHD), la pression induite sur le film d'huile est très élevée. La lubrification est dépendante des propriétés moléculaires de l'huile de lubrification. Dans un régime EHD, le film d'huile est réduit jusqu'à des dimensions moléculaires. Dans ce cas, la lubrification est dépendante du coefficient Pression-Viscosité (P-V) de l'huile.
- En régime hydrodynamique (HD), la pression induite sur le film d'huile est relativement basse (< 50MPa). L'huile forme un film entre les surfaces solides à lubrifier, dont l'épaisseur est fonction de la viscosité cinématique de l'huile. La lubrification en régime hydrodynamique ne dépend que des propriétés physiques de l'huile (et pas de sa structure ou composition chimique).

Note : Le coefficient P-V, α , représente la dépendance de la viscosité cinématique à la pression. Cette dépendance est exponentielle et exprimée par :

$$\eta_P = \eta_1 \cdot e^{\alpha(p-p_1)} \quad \text{I-3}$$

Où η_P est la viscosité dynamique à la pression P , η_1 est la viscosité dynamique à 1 bar (P_1) et α est le coefficient P-V :

$$\alpha = \frac{1}{\eta_P} \cdot \left(\frac{d\eta_P}{dp} \right)_T \quad \text{I-4}$$

Dans la suite, nous nous intéresserons plus particulièrement au régime de lubrification hydrodynamique, qui est le plus important dans les systèmes de réfrigération et les pompes à chaleur (Totten et al., 2003).

Dans ce régime, la mesure de la lubrification du compresseur est la viscosité cinématique de l'huile. Cette dernière diminue avec l'augmentation de la température (VI), mais augmente avec l'augmentation de la pression (Figure I. 16 et Figure I. 17). Le plus souvent, l'effet de la pression sur la viscosité cinématique est négligé car la compressibilité des huiles est négligeable pour des pressions inférieures à 400 bar (Mang et al., 2011).

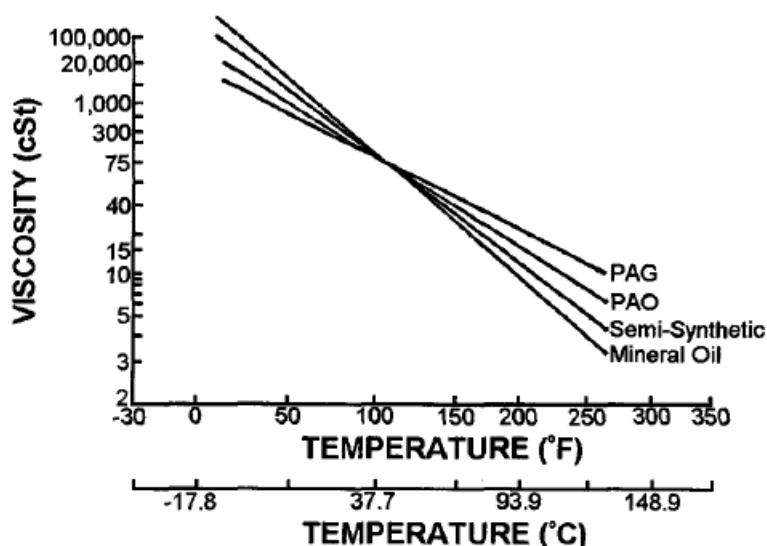


Figure I. 16 : Comparaison des VI de différentes huiles. Source : (Totten et al., 2003).

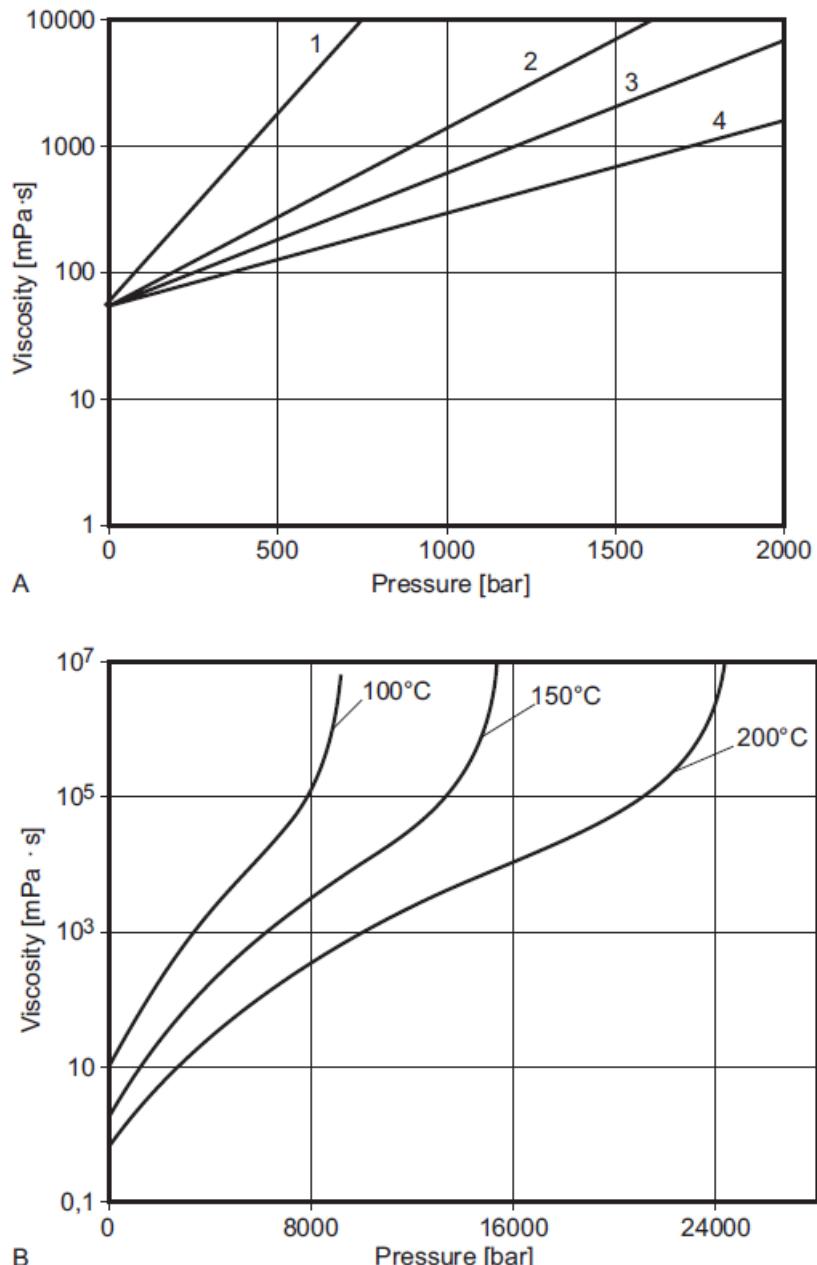


Figure I.17 : Évolution de la viscosité dynamique en fonction de la pression de différentes huiles. A : Viscosité de différentes huiles en fonction de la pression. 1: huile aromatique, 2: huile naphténique, 3: huile paraffinique, 4: POE biodégradable. B : Viscosité en fonction de la température et de la pression. Source : (Mang and Dresel, 2007).

Pour ce travail, les propriétés importantes de l'huile sont : l'indice de viscosité (VI) (équation II. 8), le point d'écoulement, la viscosité cinématique, la miscibilité avec les fluides frigorigènes et leur solubilité.

Pour une application à haute température, il est préférable d'utiliser une huile ayant un VI élevé, un point d'écoulement bas et une viscosité relativement élevée à haute température.

Un VI élevé est obtenu pour les molécules flexibles contenant de longues chaînes aliphatiques. Il diminue lorsque la chaîne carbonée est ramifiée ou cyclisée.

En général, la viscosité cinématique des huiles augmente avec leur masse moléculaire et notamment avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbones (Figure I. 18). Elle augmente aussi avec la réduction de flexibilité de la chaîne carbonée (Figure I. 19). Cette dernière diminue en ramifiant ou cyclisant les molécules. La masse moléculaire des huiles peut être augmentée en augmentant la longueur de la chaîne carbonée ou en augmentant sa fonctionnalisation.

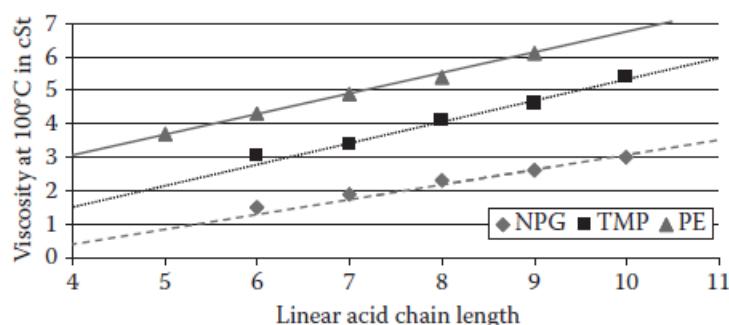


Figure I. 18 : Effet de la longueur de la chaîne carbonée sur la viscosité cinématique (à 100°C) de POE linéaires. Source : (Rudnick, 2020).

Polyol Ester	Viscosity at 100°C in cSt
PE linear octanoate	5.58
PE 2-ethylhexanoate	6.36
PE <i>iso</i> -octanoate	8.35

Figure I. 19 : Effet de la ramifications de la chaîne carbonée sur la viscosité cinématique. Source : (Rudnick, 2020).

Sous l'effet de hautes températures, les huiles ayant des molécules très hétérogènes voient leur viscosité initiale augmenter sous l'effet de la volatilisation des molécules les plus légères alors qu'une huile homogène garde sa viscosité initiale jusqu'à la dégradation oxydante. Cet effet s'ajoute à la diminution de la viscosité avec l'augmentation de la température.

A basse température, les chaînes aliphatiques se compactent pour former des produits cireux. Pour éviter cela, il faut introduire de longues chaînes contenant des ramifications ou des insaturations (double liaisons). Les huiles homogènes, qui peuvent se tasser avec beaucoup de symétrie se solidifient plus facilement que les mélanges plus hétérogènes.

Les huiles de lubrifications sont composées d'une base et, parfois, d'additifs. Les additifs sont des composés chimiques ajoutés aux lubrifiants pour contrôler certaines de leurs propriétés ou en ajouter. Il existe des additifs pour :

- modifier le point d'écoulement, l'indice de viscosité
- éviter le moussage, la corrosion, l'oxydation, la formation d'acides
- améliorer la dispersion, le mouillage, la lubrification

Cependant, les additifs peuvent réagir avec d'autres composés, notamment les fluides frigorigènes. La tendance est donc d'en utiliser le moins possible. Ils ne seront pas détaillés dans ce travail mais plusieurs ouvrages en font une description détaillée (Mang et al., 2011), (Mang and Dresel, 2007), (Totten et al., 2003) et (Rudnick, 2020).

Les bases sont classées selon leur structure moléculaire. Pour les systèmes de réfrigération et les pompes à chaleur, les huiles les plus utilisées sont : les huiles minérales (MO), les alkyl benzènes (AB), les poly-alphaoléfines (PAO), les polyolesters (POE) et les poly-alkylglycols (PAG).

Huiles minérales. Les huiles minérales sont séparées en huiles naphténiques et en huiles paraffinique. On les distingue d'après leur indice de naphtène, qui est la proportion (en pourcentage du poids total) des atomes de carbones disposés en noyaux naphténiques. Les huiles ayant un indice de naphtène supérieur ou égal à 38% sont appelées naphténiques, et celles possédant un indice de naphtène inférieur ou égal à 33% sont appelées paraffiniques.

Les huiles naphténiques exhibent un point d'écoulement bas, utile pour les applications à basse température. Les huiles paraffiniques montrent un indice de viscosité faible mais une solubilité dans les fluides frigorigènes élevée.

Les huiles minérales étant peu polaires, elles sont particulièrement solubles dans les CFCs et HCFCs, mais beaucoup moins dans les HFCs et HFOs. Elles ne sont généralement pas utilisées avec ces fluides frigorigènes pour éviter les problèmes de retour d'huile au compresseur.

Note : « Naphténique » est l'adjectif faisant référence au naphtène, un hydrocarbure cyclique saturé. « Paraffinique » fait référence à la paraffine, qui désigne un alcane linéaire.

Les alkyl benzènes. Les alkyl benzènes sont des molécules basées autour d'un noyau benzénique, fonctionnalisé par des groupements alkyls. Ces aromatiques

montrent une solubilité élevée dans les CFCs et HCFCs. Ils sont cependant immiscibles avec les HFCs.

Les poly-alphaoléfines. Les PAO, aussi appelées polyoléfines, sont des polymères synthétisés à partir d'oléfines. Ils possèdent un indice de viscosité élevé et un point d'écoulement bas. Cependant, leur viscosité cinématique est généralement basse aussi. Elles sont particulièrement adaptées aux basses températures. Ces huiles sont thermiquement stables, peu corrosives, peu toxiques et peu oxydantes.

Note : Oléfine est un synonyme d'alcène

Les poly-alkyglycols. Les PAGs (aussi appelés poly-alkylène glycols) sont formés à partir d'un initiateur et d'un ou plusieurs oxydes d'alkylène (Figure I. 20). Leurs propriétés sont contrôlées par leur structure chimique, qui dépend de l'initiateur et des oxydes utilisés, ainsi que la manière dont ces oxydes réagissent sur l'initiateur.

La plupart des initiateurs sont des alcools (-OH), thiols (-SH), acides (-COOH), amines ou alkanolamines (-NH-).

L'oxyde d'alkylène est souvent un oxyde d'éthylène ou un oxyde de propylène. Ils sont greffés sur l'hydrogène labile de l'initiateur. Ils peuvent être ajoutés à l'initiateur un par un, pour former un homopolymère (Figure I. 21). Pour obtenir des copolymères, il est nécessaire d'utiliser un mélange aléatoire d'oxydes et un initiateur (Figure I. 22). Enfin, les copolymères en bloc sont obtenus par l'ajout d'un bloc (oxyde de propylène par exemple) à un initiateur. La réaction est arrêtée avant d'ajouter un autre bloc (oxyde d'éthylène par exemple).

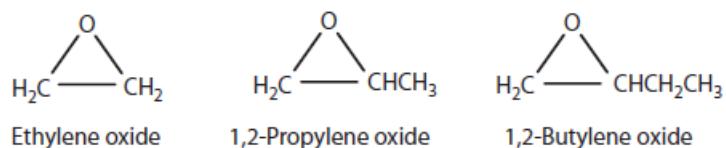


Figure I. 20 : Exemples d'oxydes d'alkylènes. Source : (Rudnick, 2020).

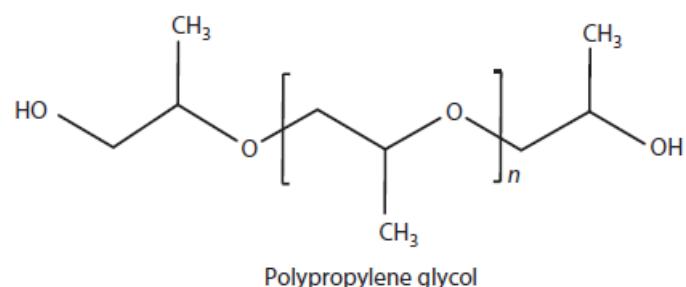
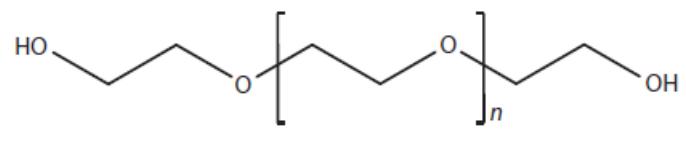
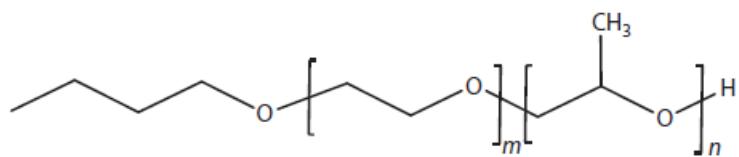


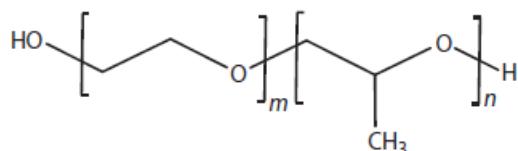
Figure I. 21 : Exemples de PAGs homopolymères. Source : (Rudnick, 2020).

Les PAGs ont un indice de viscosité élevé. Leur miscibilité peut être contrôlée par le choix des initiateurs utilisés. Les PAGs peuvent donc être solubles dans les solutions aqueuses ou organiques.

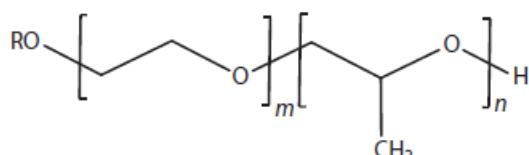
Les PAGs peuvent être sensibles à l'oxydation, notamment à partir de 170°C, et doivent souvent être couplés avec un antioxydant. Ils sont thermiquement stables (au moins jusqu'à 250°C). De plus, ils possèdent des points d'écoulement aussi bas que --60°C.



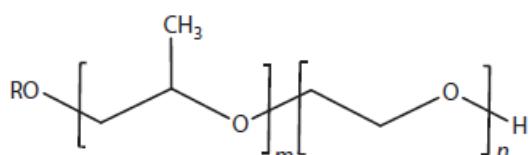
Butanol initiated random copolymers
EO and PO are randomly distributed



Diol initiated random copolymers
EO and PO are randomly distributed



Reverse block copolymers
Block of EO then a block of PO



Block copolymers
Block of PO then a block of EO

Figure I. 22 : Exemples de copolymères. EO : Oxyde d'éthylène, PO : Oxyde de propylène. Source : (Rudnick, 2020).

Il faut faire attention à la capacité des PAGs à troubler les phases aqueuses. À la température du point de trouble, des particules solides en suspension finissent par former un film au-dessus de la phase aqueuse.

Les PAGs sont hygroscopiques (ils absorbent l'eau), mais sont stables à l'hydrolyse. Cependant, leur affinité pour l'eau peut permettre la formation de cristaux de glace à basse température.

Les polyolesters. Les POEs sont formés avec un polyalcool et un monoacide, selon la réaction d'estérification (Figure I. 23). Les propriétés du POE résultant sont déterminées par le choix de l'alcool et de l'acide (Figure I. 24)

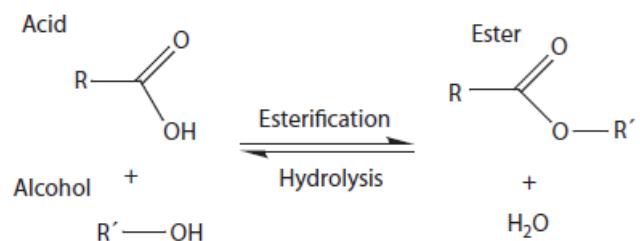


Figure I. 23 : Réaction d'estérification et d'hydrolyse d'un ester. Source : (Rudnick, 2020).

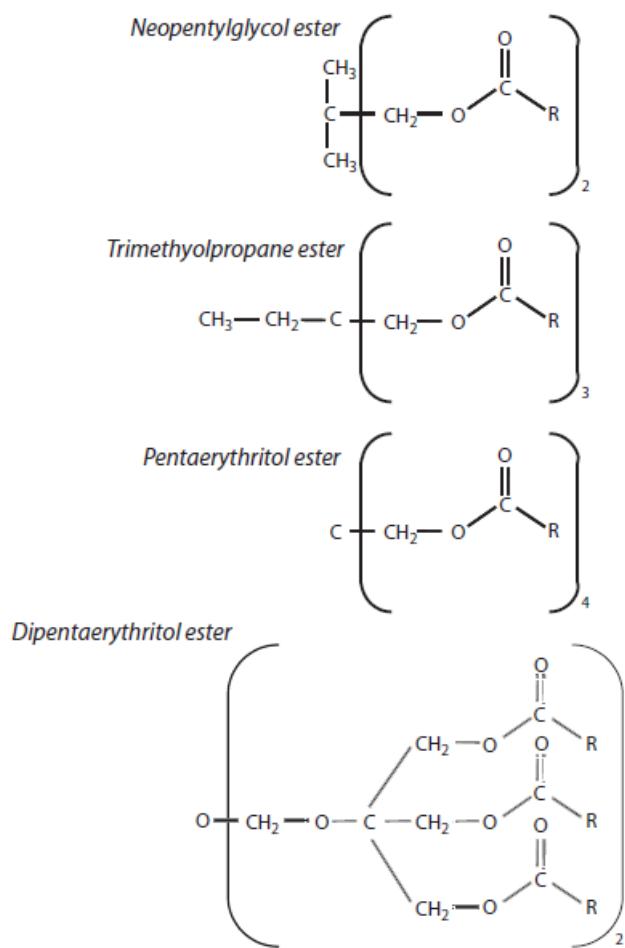


Figure I. 24 : Exemples de polyolesters. R = groupement alkyl linéaire ou ramifié entre 5 et 18 carbones. Source : (Rudnick, 2020).

Les POEs sont polaires, ce qui en fait des huiles solubles dans les HFCs et HFOs. Ils sont plus solubles dans les HFCs et HFOs que les MO, AB et PAO et PAG. Les POEs possèdent un indice de viscosité élevé et sont thermiquement et chimiquement stables. Un des problèmes majeurs des POEs est leur tendance à s'hydrolyser (Figure I. 23). Ainsi, l'absorption d'eau, par l'humidité de l'air, est particulièrement à surveiller.

Les huiles de type POE et PAG sont les plus adaptées à haute température. Les PAG, ayant un indice de viscosité généralement supérieur aux POE, devraient être les meilleurs candidats. Cependant, comme il est difficile de trouver des PAG ayant une viscosité cinématique assez élevée à 40 et 100°C, afin qu'elle soit assez élevée à 150°C, nous avons travaillé plus spécifiquement avec les huiles de type POE.

5. Problématique : Sélection de l'huile

Une fois les conditions de fonctionnement (température, pression) de la pompe à chaleur définies et le fluide frigorigène choisi, il est nécessaire de sélectionner une huile de lubrification adaptée aux besoins du système (excepté pour les compresseurs à lubrification sèche). Une huile de lubrification permet de lubrifier les parties mécaniques mobiles d'un compresseur. Elle forme un film entre ces parties qui empêche le contact métal-métal et prévient une usure prématuée. Les fabricants de compresseur fournissent une valeur seuil (limite basse) de viscosité cinématique du lubrifiant à ne pas dépasser pour garantir une lubrification suffisante du compresseur.

Lors du fonctionnement idéal d'un système frigorifique, le lubrifiant reste aux différents points de graissage au niveau du compresseur. Dans la réalité, il est impossible d'empêcher une certaine quantité d'huile de se retrouver entraînée dans le reste du circuit, en particulier lors du démarrage et de l'arrêt du compresseur. Cette quantité dépend de la technologie du compresseur employé. On retrouve alors l'huile en divers points du circuit (voir Figure I. 25) :

- Dans la conduite de refoulement sous forme de gouttelettes entraînées par le gaz chaud. Le refoulement étant le point le plus chaud du circuit, ces gouttelettes sont quasi pures en huile (le réfrigérant étant alors de la vapeur surchauffée).
- Dans le condenseur, l'huile est solubilisée dans le réfrigérant en phase liquide.
- Après la détente, on dispose d'un mélange liquide-vapeur. La phase liquide contient de l'huile et du réfrigérant.
- A l'évaporateur, le fluide frigorigène s'évapore, concentrant l'huile dans la phase liquide (moins de fluide frigorigène donc la viscosité cinématique augmente). En même temps, au fur et à mesure de l'évaporation, le mélange se réchauffe jusqu'à atteindre la zone de surchauffe, et diminue la viscosité cinématique de l'huile.

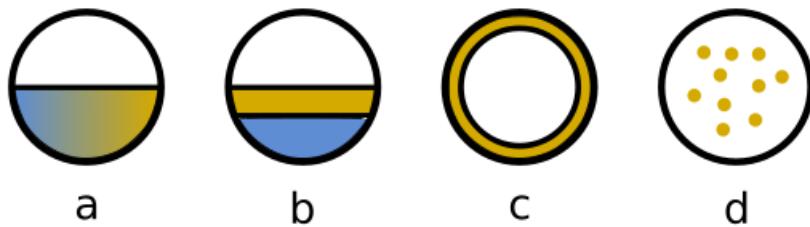


Figure I. 25 : Transport de l'huile dans un circuit de pompe à chaleur. (a) : miscible avec le fluide frigorigène en phase liquide, (b) : équilibre liquide-liquide-vapeur, (c) : film sur les parois, (d) : gouttelettes entraînées.

Le plus souvent, l'huile de lubrification entre en contact avec le fluide frigorigène, d'abord dans le carter du compresseur, puis dans les tuyaux du circuit de la pompe à chaleur. En effet, en fonctionnement, la plupart des compresseurs projette de l'huile de lubrification dans le circuit.

Un séparateur d'huile peut être placé au refoulement du compresseur pour récupérer l'huile projetée dans le circuit. Il permet de diminuer la vitesse du gaz et de faire chuter les gouttelettes d'huile qui retournent au carter du compresseur par gravité. Toutefois, si de l'huile parvient à passer dans les tuyaux, elle doit être retournée au compresseur. Si elle venait à s'accumuler, plusieurs problèmes pourraient survenir (voir ci-dessous). Lors d'un fonctionnement normal, l'huile retourne au compresseur grâce au fluide frigorigène. Elle est soit, poussée par le flux vapeur de fluide frigorigène (écoulement annulaire), soit entraînée (écoulement dispersif).

La lubrification du compresseur n'est pas assurée par l'huile de lubrification pure mais par ce mélange fluide frigorigène – huile de lubrification. La sélection de l'huile de lubrification passe donc par l'étude du mélange fluide frigorigène – huile de lubrification formé. Plus particulièrement, les propriétés de mélange critiques sont : la viscosité cinématique, la miscibilité et la solubilité.

Viscosité cinématique. L'absorption d'un fluide frigorigène dans une huile de lubrification provoque une baisse de la viscosité cinématique du mélange formé. Plus la concentration en fluide frigorigène augmente, plus la viscosité cinématique diminue. De plus, la viscosité cinématique diminue lorsque la température augmente.

Miscibilité. Si le fluide frigorigène et l'huile de lubrification sont miscibles dans le carter du compresseur, le mélange formé aura une viscosité cinématique plus basse que celle de l'huile pure. Cependant, si les deux composés ne sont pas miscibles, un équilibre liquide-liquide-vapeur est formé. C'est-à-dire que deux phases liquides et une phase vapeur sont présentes et stables. L'une des phases liquide est riche en fluide frigorigène et l'autre est riche en huile de lubrification.

La présence de deux phases liquides au compresseur empêche la lubrification des parties mécaniques du compresseur. S'il est possible que la phase riche en huile continue d'assurer une lubrification correcte, il sera presque toujours impossible à la phase riche en fluide frigorigène d'en faire de même. Les parties mécaniques en contact avec cette phase s'useront plus rapidement, jusqu'à provoquer la casse du compresseur.

Dans les tuyaux du circuit de la pompe à chaleur, la présence de deux phases liquides superposées isole la phase la plus dense du flux vapeur de fluide frigorigène. L'huile présente dans cette phase ne retourne pas au compresseur qui continue d'envoyer de l'huile dans le circuit jusqu'à se vider complètement.

Solubilité. Lorsque le fluide frigorigène et l'huile de lubrification sont miscibles, il est important de connaître la solubilité du mélange formé. Une solubilité élevée diminue grandement la viscosité cinématique du mélange. Au compresseur, la solubilité doit rester la plus basse possible.

Cependant, la solubilité doit être élevée dans toutes les autres parties de la pompe à chaleur. Elle aide le retour de l'huile au compresseur.

Une huile bloquée dans le circuit de la pompe à chaleur peut faire survenir plusieurs problèmes :

- L'huile se dépose sur les parois des tuyaux et tubulures des échangeurs de chaleur. La baisse du diamètre des tubulures provoque la baisse de surface d'échange de chaleur et l'encrassement induit une résistance à l'échange thermique. Tous deux provoquant une baisse des performances énergétiques de la pompe à chaleur.
- L'huile bloquée dans le circuit doit être remplacée pour assurer la bonne lubrification du compresseur. Dans le cas des systèmes les plus grands, on retrouve plusieurs fois la charge initiale d'huile du compresseur dans le circuit. Ce remplacement a un coût.
- La formation de bouchons d'huiles dans le circuit provoque des engorgements, voire la panne de la pompe à chaleur. Le flux de fluide frigorigène peut être interrompu et, l'huile ne retournant pas au compresseur, le manque de lubrification du compresseur peut provoquer son usure anticipée.

Note : La résistance à l'échange thermique diminue le flux d'énergie transféré (équation I-5). Le dépôt d'huile sur les parois augmente la résistance à l'échange thermique et diminue le flux de chaleur.

$$\dot{Q} = \frac{T_c - T_f}{R} \quad \text{I-5}$$

Où \dot{Q} est le flux de chaleur, T_c la température la plus élevée, T_f la température la plus basse et R la résistance à l'échange thermique.

Pour éviter ces problèmes majeurs, il est nécessaire de vérifier plusieurs points :

- La formation d'un équilibre liquide-liquide ou liquide-liquide-vapeur à cause de l'immiscibilité entre l'huile et le fluide frigorigène. C'est la présence stable de deux phases liquides et d'une phase vapeur. Une des phases liquide est riche en fluide frigorigène et l'autre est riche en huile de lubrification. La phase la plus dense se retrouve isolée du flux de fluide frigorigène vapeur et n'a aucun moyen de revenir au compresseur.
- La miscibilité entre l'huile et le fluide frigorigène. Si l'huile et le fluide frigorigène sont immiscibles dans les conditions de fonctionnement de la pompe à chaleur, l'huile présente dans le circuit n'a aucun moyen de revenir au compresseur.
- Le dépassement du point d'écoulement. C'est la température minimale à laquelle l'huile peut continuer de s'écouler.

Diagramme de Daniel. L'outil privilégié pour la sélection d'une huile de lubrification est le diagramme de Daniel (Figure I. 26). Il s'agit de courbes VPT (viscosité-pression-température) spécifiques à un couple fluide frigorigène – huile de lubrification.

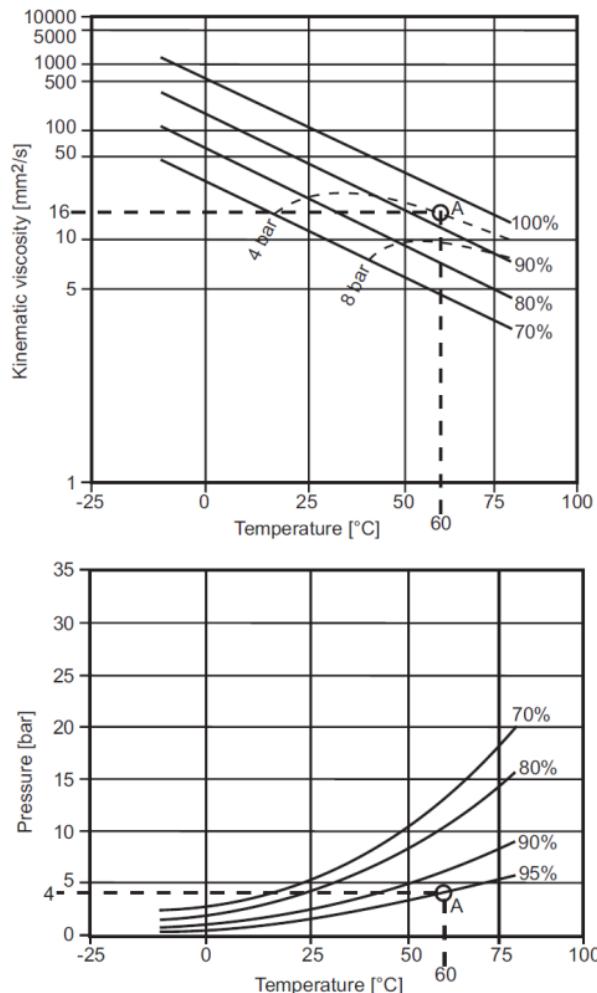


Figure I. 26 : Diagramme de Daniel du mélange HFC-134a - Reniso Triton SE170. Source : (Mang and Dresel, 2007).

La partie inférieure représente la pression d'équilibre du mélange en fonction de la température et de la composition du mélange. La partie supérieure trace la viscosité cinématique du mélange en fonction de la température, de la composition du mélange et de la pression. Par exemple, à 4 bar et 60°C, le mélange HFC-134a – SE 170 est composé de 95% d'huile et de 5% de fluide frigorigène (% massique). En reportant cette composition à 60°C, la partie supérieure indique que ce mélange possède une viscosité cinématique de 16 mm².s⁻¹ (ou cSt).

Le choix de l'huile à utiliser se fait sur la base des connaissances suivantes :

- La nature du fluide frigorigène
- La température à l'évaporateur (température la plus basse du circuit)
- La technologie du compresseur, température et pression au refoulement et à l'aspiration

- Courbes de miscibilité et VPT pour les couples fluide frigorigène – huile de lubrification

Dans la littérature, les travaux traitant de la solubilité des réfrigérants dans les huiles de lubrification ne sont pas nombreux (Burton et al., 1999), (Bock, 2015), (Cavestri, 1995) et portent pour la plupart sur le CO₂, l'ammoniac ou les HFC. Suite au passage aux fluides frigorigènes de type HFO (Hydrofluoro-oléfines), la première hypothèse fut de considérer leur comportement avec les huiles semblable à celui des mélanges HFC/huile. En réalité il est important de caractériser ce comportement ainsi que les propriétés thermodynamiques et de transports de tels mélanges. Il est d'autant plus important pour ce projet de modéliser ces comportements que la moitié du cycle se passe au-dessus des conditions critiques du fluide réfrigérant : cette zone thermodynamique est toujours difficile d'accès pour la modélisation prédictive.

6. Conclusion

Les diagrammes de Daniel sont essentiels pour sélectionner l'huile de lubrification adaptée à une pompe à chaleur et à ses conditions d'utilisation. Un compromis entre les effets de la solubilité et de la viscosité cinématique de mélange doit être trouvé. Une solubilité faible limite la baisse de la viscosité cinématique de mélange mais peut causer des zones d'immiscibilité. Une solubilité élevée est préférable pour le retour de l'huile au compresseur mais la chute de viscosité cinématique associée peut être dangereuse pour le compresseur et entraîner sa casse

Les objectifs de cette thèse, développés dans les chapitres suivants, sont :

- Sélectionner des modèles satisfaisants pour calculer les propriétés thermodynamiques (solubilité, miscibilité, masse volumique) et de transport (viscosité cinématique, tension de surface) des mélanges fluide / huile.
- Développer un équipement de mesure permettant de mesurer simultanément la solubilité mutuelle du mélange fluide frigorigène-huile de lubrification et la masse volumique et la viscosité dynamique d'une huile contenant du fluide frigorigène.
- Le développement d'un code de calcul en C++, incluant les modèles cités précédemment.

- Développer une méthodologie de sélection d'un couple fluide de travail /huile de lubrification pour les systèmes de type pompe à chaleur (et plus particulièrement pour l'application TRANSPAC).
- L'application de ladite méthodologie sur quelques fluides et huiles d'intérêt pour le projet TRANSPAC.

Chapitre II : Mesures expérimentales

1. Introduction

Un des objectifs de cette thèse est de développer un dispositif expérimental permettant de mesurer simultanément les grandeurs physiques composant un diagramme de Daniel :

- La solubilité d'un mélange fluide frigorigène-huile de lubrification à l'équilibre, à température et pression fixées.
- La viscosité cinématique (masse volumique et viscosité dynamique) de la phase liquide de ce même mélange aux mêmes conditions opératoires de température, pression et composition.

Le dispositif de mesures est développé en priorité pour répondre aux demandes du projet TRANSPAC piloté par EDF et soutenu par l'ADEME. L'étude est conçue pour :

- Des mélanges fluide frigorigène – huile de lubrification.
- Des températures comprises entre 40°C et 150°C.
- Des pressions allant de 15 à 50 bar.
- Des masses volumiques de la phase liquide entre 0.8 et 1.1 g.cm⁻³.
- Des viscosités dynamiques de la phase liquide entre 0 et 200 mPa.s.

Nous étudierons, dans une première partie, les méthodes expérimentales applicables. Puis dans une deuxième partie, nous décrirons le dispositif expérimental retenu, suivi d'une discussion sur les raisons de ce choix. Une troisième partie détaillera les équipements composant le dispositif expérimental, avec les protocoles d'étalonnage et les incertitudes associées aux équipements de mesure. Enfin nous détaillerons les protocoles expérimentaux.

2. Etat de l'art

a. Détermination de la solubilité : Méthodes expérimentales

La méthode expérimentale utilisée doit être adaptée aux composés étudiés, aux conditions de température et de pression et aux compositions du mélange attendues. Dans notre cas, nous étudions les mélanges fluides frigorigènes – huiles de lubrification dans les conditions de pression et de température spécifiques à la

pompe à chaleur développée dans le cadre du projet TRANSPAC, c'est-à-dire, pour des pressions comprises entre 15 et 50 bar et des températures entre 50 et 150°C.

Les méthodes expérimentales adaptées se déclinent en deux catégories : les méthodes analytiques et les méthodes synthétiques (Figure II. 1) (Dohrn and Brunner, 1995), (Christov and Dohrn, 2002), (Dohrn et al., 2010), (Fonseca et al., 2011), (Peper et al., 2019).

Les premières reposent sur la détermination des compositions de chaque phase à l'équilibre thermodynamique, en analysant un échantillon prélevé ou en effectuant une analyse physico-chimique directement à l'intérieur de la cellule d'équilibre (*in situ*).

Les secondes reposent sur la préparation d'un mélange de composition globale connue, l'observation des équilibres de phases et la mesure des propriétés d'intérêt à l'équilibre (pression, volume et température par exemple).

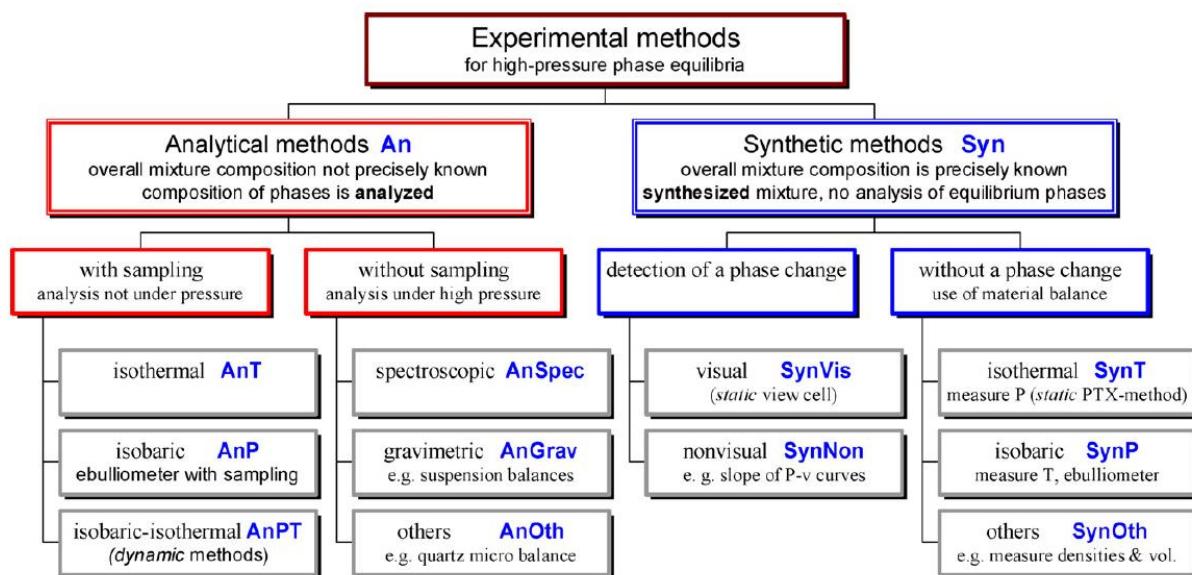


Figure II. 1 : Classification des méthodes expérimentales. Source : (Dohrn et al., 2010).

Les méthodes analytiques ne sont pas adaptées à notre cas. Les huiles ne sont pas des corps purs mais des mélanges dont la composition exacte ne nous est pas accessible. Dans ce cas, l'emploi d'une méthode analytique s'avérerait difficile. De plus, dans les conditions opératoires, les huiles de lubrification ont des pressions de vapeur saturante très basses par rapport aux fluides frigorigènes ($100*P_{\text{sat, oil}} < P_{\text{sat, ref}}$). Cela signifie que l'on retrouvera très peu d'huile de lubrification dans la phase vapeur. On peut même supposer que la phase vapeur est exclusivement composée de fluide frigorigène. Cette hypothèse permet de simplifier les bilans de matière nécessaires

lors de l'application d'une méthode synthétique. Le dispositif expérimental sera donc conçu pour mettre en œuvre une méthode synthétique.

Nous trouvons plus facile de travailler à température constante qu'à pression constante. La régulation de la température est plus simple car elle ne nécessite qu'un thermostat (proposé avec le bain liquide) alors que la régulation de la pression demande la mise en place d'une vanne de régulation et d'un PID. De plus, l'atteinte de l'équilibre thermodynamique est plus rapide lorsqu'elle dépend d'un changement de pression plutôt que d'un changement de température (inertie thermique). On utilisera donc une méthode synthétique isotherme (Brass et al., 2000), (Tanaka and Kato, 1995).

b. Méthode synthétique

Cette méthode consiste à mesurer la pression d'un mélange multiphasique, préalablement synthétisé dont la composition globale est connue, à température fixée. La procédure est toujours basée sur une méthode synthétique isotherme (Descamps et al., 2005)

Méthode de détermination de la solubilité. Pour ce faire, une cellule d'équilibre, préalablement tirée sous vide, est chargée avec une quantité connue du composé le moins volatile, n_i (l'huile, dans notre cas) :

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad \text{II-1}$$

Avec :

$$m_i = \rho_i V_i \quad \text{II-2}$$

Où n est le nombre de moles, m la masse, M la masse molaire moléculaire, ρ la masse volumique et V le volume du composé i .

Le système est ensuite thermostaté à une valeur d'étude et la cellule d'équilibre est mise sous agitation. Puis une quantité connue d'un deuxième composé est introduite dans la cellule d'équilibre. Le nombre de moles est calculé d'après les équations II-1 et II-2. Cette addition provoque une augmentation de la pression du système. Au fur et à mesure que le deuxième composé est absorbé dans la phase liquide la pression diminue jusqu'à se stabiliser à une valeur d'équilibre. Une fois la pression stable, la pression et la température sont enregistrées. Les compositions de la phase vapeur et de la phase liquide sont déterminées à partir d'un bilan de matière entre les quantités introduites et les quantités, la composition globale, et les volumes des phases liquide et de vapeur.

La solubilité du fluide frigorigène dans l'huile de lubrification est calculée par :

$$\chi_{ref} = \frac{n_{ref}^{liq}}{n_{ref}^{liq} + n_{huile}^{liq}} \quad \text{II-3}$$

Où l'indice *ref* représente le fluide frigorigène.

Avec :

$$n_{ref}^{liq} = n_{ref}^{total} - n_{ref}^{gaz} \quad \text{II-4}$$

$$n_{ref}^{gaz} = V^{gaz} \times \rho_{ref}^{gaz}(T, P) \quad \text{II-5}$$

Où la masse volumique du fluide frigorigène est calculée à l'aide d'un modèle inclus dans REFPROP 10.0 (Lemmon et al., 2018).

$$V^{gaz} = V^{total} - V^{liq} \quad \text{II-6}$$

$$V^{liq} = h^{liq} \times S^{cell} \quad \text{II-7}$$

Où la hauteur de la phase liquide est mesurée à l'aide d'une règle graduée et la surface de la cellule est calculée d'après le diamètre intérieur de la cellule d'équilibre.

Des points expérimentaux supplémentaires sont obtenus en répétant l'opération d'ajout du fluide frigorigène. Ainsi pour une température fixée, on peut obtenir le diagramme de phase du mélange (Figure II. 2). Pour déterminer le bilan de matière, l'interface liquide-vapeur doit être suffisamment nette pour pouvoir déterminer le volume des deux phases.

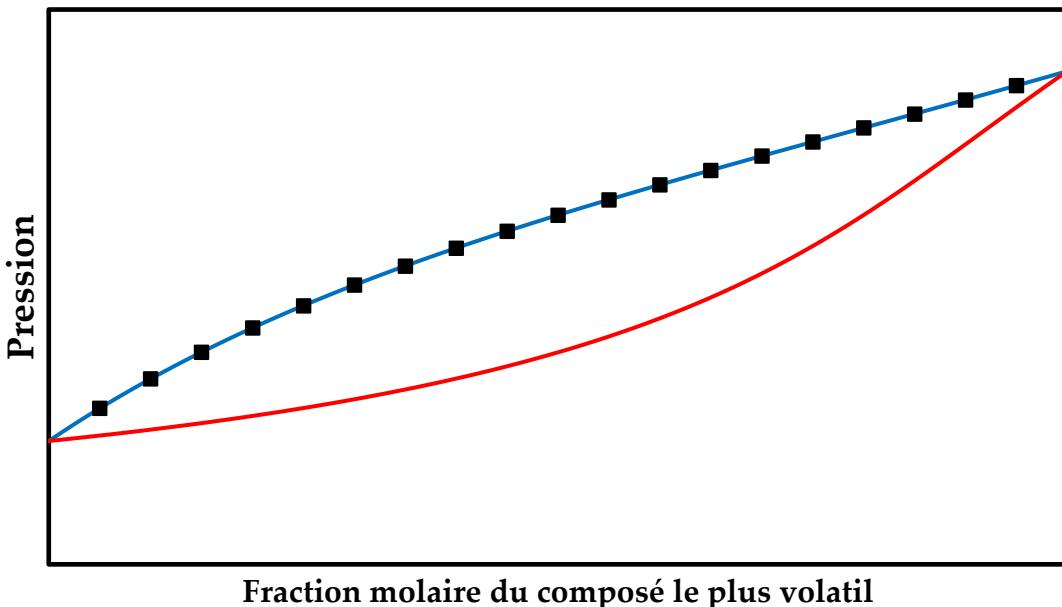


Figure II. 2 : Principe général de détermination d'un diagramme de phase. Symboles : point expérimentaux, courbe bleue : courbe de bulle, courbe rouge : courbe de rosée.

En appliquant une méthode synthétique, la plus grande source d'incertitude vient de la synthèse du mélange. Plus particulièrement, l'utilisation d'une méthode synthétique isotherme nécessite de pouvoir calculer avec précision la masse volumique des phases liquide et vapeur pour minimiser les erreurs. Toutes les parties de l'appareillage doivent être propres et le mauvais nettoyage peut être une source d'erreur. Les zones mortes doivent être évitées au maximum, car difficiles à nettoyer. Les composés utilisés doivent être purs et dégazés avant utilisation. Il convient aussi d'éviter la décomposition thermique ou chimique des composés étudiés pendant toute la durée de l'expérience.

c. Viscosité cinématique

Contrairement à la solubilité qui est déterminée indirectement, la viscosité cinématique est déterminée de manière directe à partir des mesures de masse volumique et de viscosité dynamique. L'objectif du dispositif est de pouvoir mesurer la masse volumique et la viscosité dynamique de la phase liquide en même temps que les pressions, températures et volumes de chaque phase.

Le densimètre à tube vibrant est l'appareil de prédilection pour la mesure de masse volumique monophasique. Il permet une mesure rapide sous pression et à température élevée, seul ou couplé à une circulation de la phase étudiée. De plus, son intégration et son utilisation est déjà maîtrisée au CTP (Rivollet, 2005).

Pour effectuer la mesure de masse volumique en ligne, le densimètre à tube vibrant est couplé avec une circulation de la phase liquide. Le couplage d'une méthode synthétique avec une circulation d'une phase liquide pour alimenter un densimètre à tube vibrant est souvent utilisé pour mesurer la masse volumique de ces phases (Bock, 2015), (Marcelino Neto and Barbosa, 2008).

Parmi les technologies de viscosimètre existantes (Viswanath et al., 2007), le viscosimètre à lame vibrante est l'appareil le plus simple à utiliser et donnant une mesure rapide. Cependant, il ne peut pas être intégré à la cellule d'équilibre car la lame doit être entièrement immergée dans le liquide. Le viscosimètre est donc placé à la suite du densimètre à tube vibrant. Il possède sa propre cellule de mesure, traversée par le liquide.

L'utilisation d'une circulation de la phase liquide permet aussi d'atteindre l'équilibre thermodynamique plus rapidement. Elle facilite le mélange et l'absorption du fluide frigorigène dans l'huile comme le ferait une agitation de la phase liquide.

3. Description de l'équipement

Dans ce travail, un dispositif expérimental a été développé pour pouvoir mettre en œuvre une méthode synthétique isotherme, avec recirculation de la phase liquide (Figure II. 3). Cette dernière permet de mesurer simultanément la masse volumique et la viscosité dynamique de la phase liquide.

Le dispositif expérimental comprend :

- Une cellule d'équilibre permettant de déterminer la solubilité du mélange fluide frigorigène – huile de lubrification (Figure II. 4).
- Un densimètre à tube vibrant permettant de mesurer la masse volumique de la phase liquide du mélange (Figure II. 5).
- Un viscosimètre à lame vibrante permettant de mesurer la viscosité dynamique de la phase liquide du mélange (Figure II. 4).
- Des capteurs de pression et des sondes de température (Figure II. 4 et Figure II. 5).
- Une pompe centrifuge permettant de faire circuler la phase liquide du mélange (Figure II. 4).

Nous commencerons par présenter les composés chimiques utilisés, avant de décrire chaque partie du dispositif.

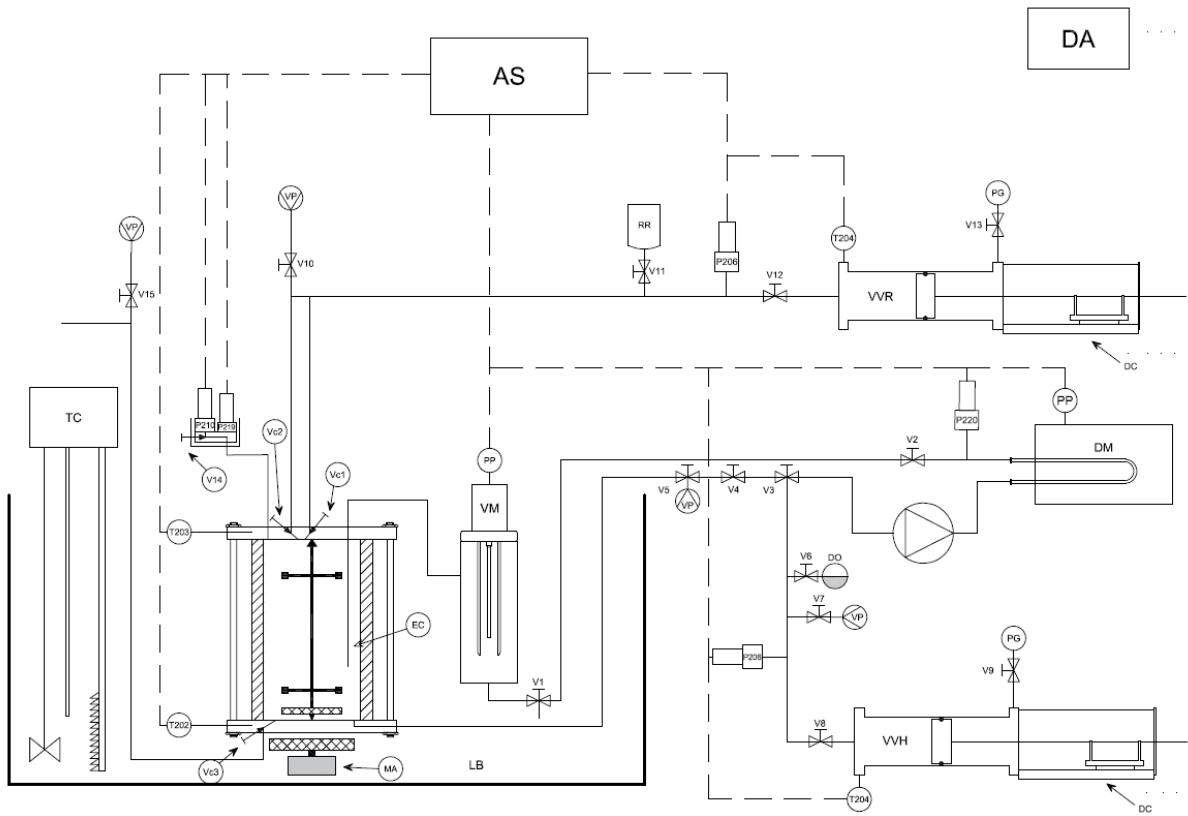


Figure II. 3 : Schéma du dispositif de mesure développé. AS : Centrale d'acquisition, DA : Acquisition du déplacement du piston des presses, DC : Règles électroniques, DM : Densimètre à tube vibrant, DO : huile dégazée, LB : Bain liquide, MA : Agitateur magnétique, PG : Gaz sous pression, PP : Sonde de platine, P2XX : Capteur de pression, RR : Réserve de fluide frigorigène, TC : Contrôle de température, T2XX : sonde de température, Vi : Vannes, Vci : Vannes de chargement, VP : Pompe à vide, VM : Viscosimètre, VVH : Presse à volume variable d'huile, VVR : Presse à volume variable de fluide frigorigène.



Figure II. 4 : Dispositif expérimental, première partie. (a) : vannes de chargement, (b) : lignes de chargement, (c) : cartouches chauffantes, (d) : pompe centrifuge, (e) : viscosimètre à lame vibrante, (f) : entraînement de l'agitateur magnétique.

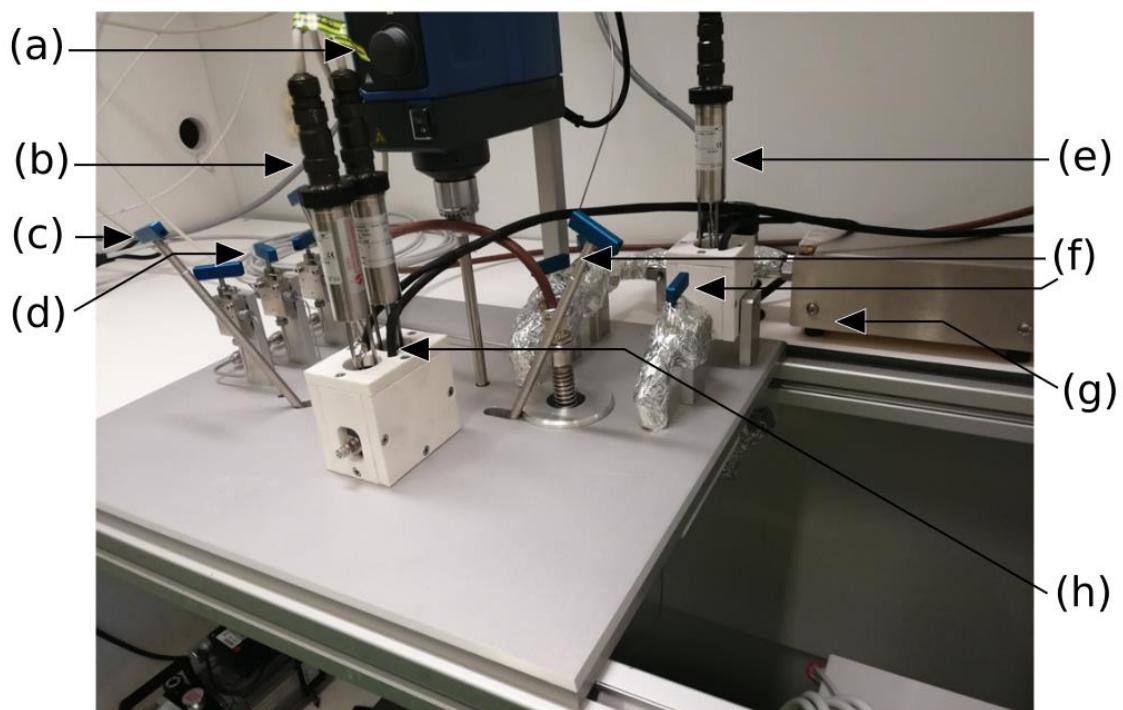


Figure II. 5 : Dispositif expérimental, seconde partie. (a) : contrôle de la vitesse d'agitation, (b) : capteurs de pression de la cellule d'équilibre, (c) : vanne de chargement, (d) : vannes trois voies, (e) : capteur de pression du circuit, (f) : vanne d'isolation, (g) : densimètre, (h) : cartouches chauffantes.

Pour éviter la vaporisation ou la condensation partielle dans les lignes de circulation, ces dernières sont isolées et thermostatées à l'aide de cartouches chauffantes. Un contrôleur PID permet de régler la température à une valeur de consigne égale à la température d'étude. La pompe est isolée et thermostatée avec des cartouches chauffantes contrôlées par un régulateur de température. De plus, les capteurs de pression sont thermostatés à une température supérieure ou égale à la température d'étude maximale pour éviter la condensation des produits dans les lignes de mesure.

a. Composés chimiques

Fluides frigorigènes. La sélection du fluide frigorigène pour le projet TRANSPAC était en cours pendant la première partie de cette thèse. De fait, nous avons commencé à considérer un grand nombre de fluides frigorigènes pour nos mesures (Tableau II. 1). Aucune purification supplémentaire n'a été faite au cours de leur utilisation.

Tableau II. 1 : Fluides frigorigènes étudiés.

Fluide	Numéro CAS	Pureté	Fournisseur
HFC 32	75-10-5	99.95 (vol. %)	Climalife
HFC 134a	811-97-2	99.50 (vol. %)	Climalife
HFO 1234yf	754-12-1	>99.50 (masse. %)	Climalife
HFO 1234ze(E)	29118-24-9	99.50 (vol. %)	Climalife
HFO 1233zd(E)	102687-65-0	93% (vol. %)	Synquest
HFO 1336mzz(Z)	692-49-9	>99.50 (masse. %)	Chemours
HFO 1336mzz(E)	66711-86-2	99.99 (vol. %)	Chemours

Huiles. Les huiles étudiées font partie de la famille des polyolesters (POE) (Tableau II. 2). Un dégazage permettant d'éliminer les gaz dissous dans les huiles lors de leur exposition à l'air est effectué. Aucune autre purification n'est appliquée aux huiles.

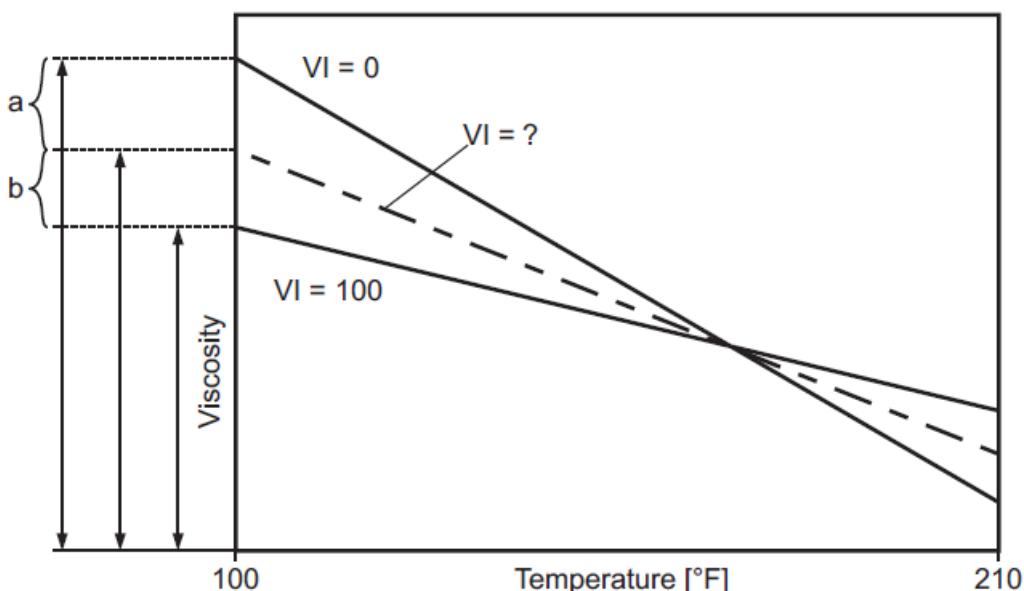
Tableau II. 2 : Huiles de lubrification étudiées.

Huile	Fournisseur	VI	$v, 40^{\circ}\text{C}$ ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	$v, 100^{\circ}\text{C}$ ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
Reniso Triton SE 170	Fuchs	111	173	17.6
Reniso Triton SE 55	Fuchs	137	55	8.8
SHC Gargoyle 80 POE	Mobil	142	78	11.4
Reniso Triton SE 220	Fuchs	98	220	19.0
VP.FS.4.2017/211 (POE 380)	Fuchs	/	382.7	/
VP.FS.4.2018/149 (POE 520)	Fuchs	/	500	/

Les fabricants d'huile fournissent l'indice de viscosité (VI), la viscosité cinématique à 40 et à 100°C. L'indice de viscosité est une mesure de la variation de viscosité dynamique en fonction de la température. Deux paramètres, a et b , sont nécessaires pour le calculer (équation II-8). Ces paramètres sont obtenus en comparant la viscosité de l'huile à 40°C avec la viscosité de deux huiles de référence ayant respectivement un indice de viscosité de 0 et 100 (Figure II. 6). Plus le VI est petit, plus la viscosité diminue rapidement avec la température.

$$VI = \left(\frac{a}{a + b} \right) 100 \quad \text{II-8}$$

Ces données peuvent servir de base de réflexion sur la sélection de l'huile de lubrification. Par exemple, pour des applications à haute température ($> 100^\circ\text{C}$), si la valeur de viscosité cinématique à 100°C est inférieure à la valeur recommandée par le fabricant du compresseur utilisé, on peut d'ores et déjà éliminer cette huile de la procédure de sélection. De manière générale, les huiles à l'indice de viscosité faible sont souvent inadaptées aux applications à hautes températures.



b. Cellule d'équilibre

i. Description

La mesure des équilibres de phases est effectuée dans une cellule d'équilibre (Figure II. 7). Elle est composée d'un tube en saphir, permettant des mesures à haute pression tout en permettant d'observer l'intérieur de la cellule sur toute sa hauteur

sous n'importe quel angle. On peut ainsi repérer l'interface entre les phases liquide et vapeur, mesurer la hauteur de liquide dans la cellule et repérer la présence d'équilibre liquide-liquide. A cet effet, on fixe près du tube une règle graduée qui nous permettra de mesurer la hauteur de la phase liquide.

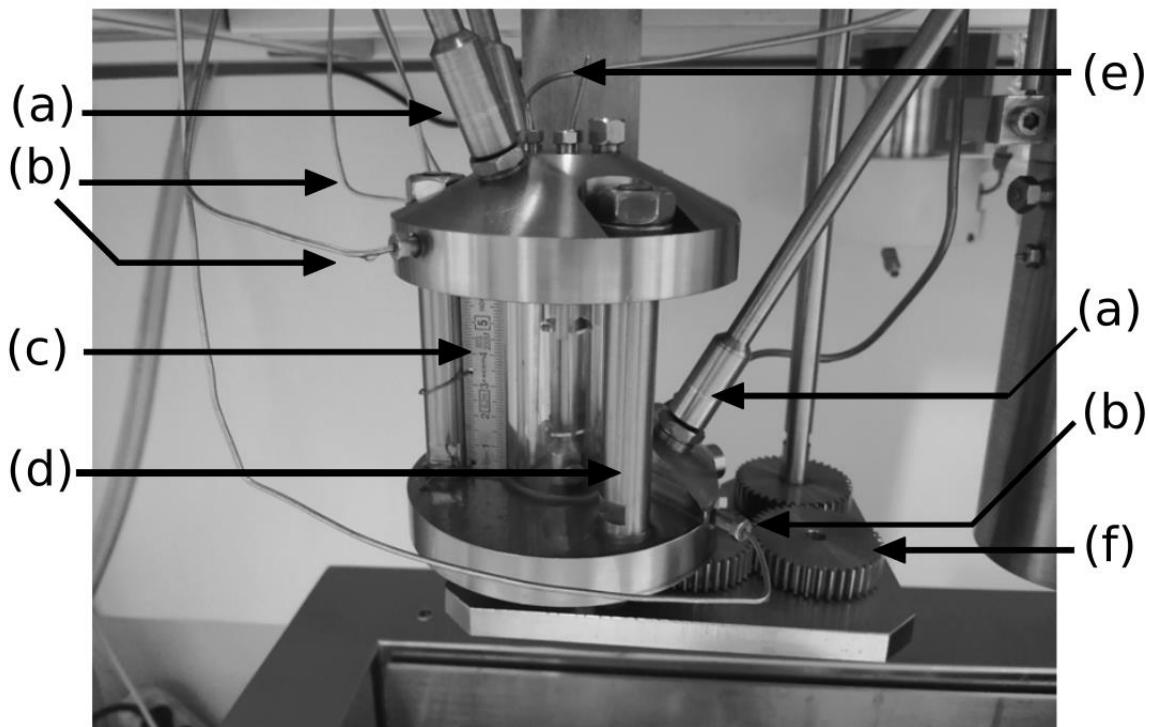


Figure II. 7 : Cellule d'équilibre. (a) : vannes de chargement, (b) : lignes de chargement, (c) : règle graduée, (d) : colonne de maintien, (e) : ligne de mesure de la pression, (f) : entraînement de l'agitateur magnétique.

Le tube est maintenu en haut et en bas par deux brides en hastelloy pour limiter une corrosion éventuelle, surtout à haute température. Trois colonnes de maintien permettent d'éviter le contact entre le tube saphir et les brides, qui est assuré par des joints d'étanchéité. Une sonde de température est placée dans un orifice réalisé dans chaque bride, permettant de mesurer les températures en haut et en bas de la cellule d'équilibre. Deux capteurs de pression ayant une résolution différente (0-30 bars et 0-100 bars) sont reliés au haut de la cellule.

Un agitateur à entraînement magnétique permet d'agiter le contenu de la cellule et d'atteindre l'équilibre plus rapidement. Une vanne de chargement en haut de la cellule permet de charger le fluide frigorigène. Une autre vanne de chargement, placée en bas de la cellule, permet de charger l'huile de lubrification. Une troisième vanne, située en haut de la cellule, permet de tirer sous vide la cellule d'équilibre.



Figure II. 8 : Système de tirage sous vide. (a) : piège à vide, (b) : capteur de pression de la pompe à vide, (c) : dewar rempli d'azote liquide, (d) : pompe à vide.

Chaque ligne de chargement est liée à une pompe à vide (Figure II. 8) par une vanne trois voies. On peut alors successivement tirer sous vide la ligne (ou la cellule par l'intermédiaire de la ligne) et charger le fluide frigorigène ou l'huile avec un minimum de manipulations. La cellule est immergée dans un bain liquide, possédant une fenêtre, ce qui permet de mesurer la hauteur de la phase liquide sans avoir à sortir la cellule du bain (Figure II. 9).



Figure II. 9 : Bain liquide. (a) : thermostat du bain, (b) : bain liquide, (c) : élévateur électrique.

ii. Étalonnage

Le volume de la cellule d'équilibre a été étalonné en la remplissant d'éthanol liquide. La cellule est mise au vide et l'éthanol chargé à l'aide d'une presse à volume variable. Le volume de la cellule correspond au volume d'éthanol introduit à la même température, calculé par :

$$V = \frac{\pi D^2}{4} (l_f - l_i) \quad \text{II-9}$$

Où D est le diamètre de la presse à volume variable, l_f est la position finale du piston et l_i sa position initiale.

Le volume de la cellule d'équilibre est de 33.43 cm³.

iii. Incertitudes

L'incertitude composée du volume de la cellule est :

$$u_c(V) = \sqrt{\left(\frac{\partial V}{\partial D}\right)^2 u(D)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial l_f}\right)^2 u(l_f)^2 \left(\frac{\partial V}{\partial l_i}\right)^2 u(l_i)^2} \quad \text{II-10}$$

Avec :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial D}\right) = \frac{\pi D}{2} (l_f - l_i) \quad \text{II-11}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial l_f}\right) = \frac{\pi D^2}{4} \quad \text{II-12}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial l_i}\right) = -\frac{\pi D^2}{4} \quad \text{II-13}$$

Où $u(D) = 0.006$ cm, $u(l_f)$ et $u(l_i) = 0.0003$ cm.

L'incertitude liée au volume de la cellule d'équilibre est de $U(V, k=2) = 0.14$ cm³.

c. Densimètre

i. Description

Le densimètre à tube vibrant est couramment utilisé pour mesurer la masse volumique d'un fluide en ligne. Il permet d'effectuer ces mesures sous pression et à

haute température (jusqu'à 100 bar et 200°C). Cependant, il est particulièrement sensible aux variations de pression, qui viennent perturber la mesure.

Un densimètre à tube vibrant est constitué d'un tube creux en métal, en forme de U. Ses extrémités sont fixées à un bloc (une masse) qui l'isole des perturbations mécaniques extérieures. Le principe d'un densimètre à tube vibrant est de mesurer la fréquence de résonance de ce tube en *U* contenant le fluide à étudier sous pression et à température élevée. Cette fréquence de vibration dépend de la masse volumique du fluide. Le fluide fait partie du système qui entre en résonance. On représente ce système comme une masse fixée à un ressort (Figure II. 10).

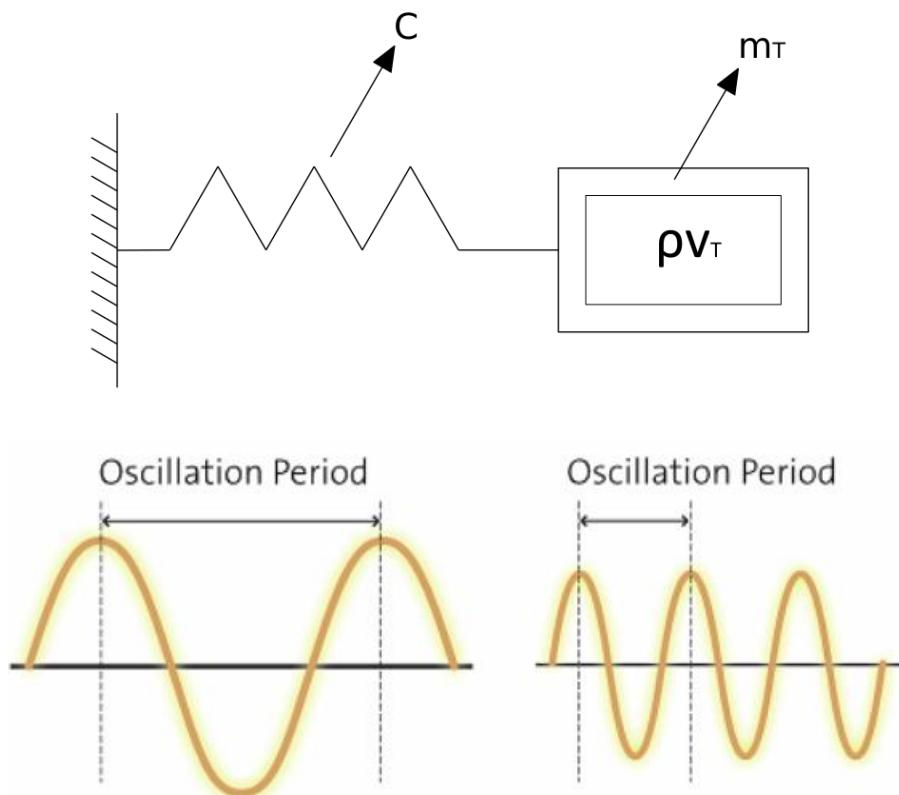


Figure II. 10: Schéma de principe d'un densimètre à tube vibrant. Source : <https://www.gpsil.co.uk/our-products/density-meters/measuring-principle/#>. m_T : masse totale du tube vide, V_T : volume interne total du tube, ρ : masse volumique du fluide contenu dans le tube, C : constante de raideur du ressort modélisé.

La fréquence d'oscillation dépend de la masse attachée. Une masse plus importante provoque une fréquence d'oscillation plus basse que celle provoquée par une masse plus petite. A volume constant, plus la masse volumique du fluide est grande plus la fréquence d'oscillation est basse.

Le tube est rempli du fluide à étudier, et vibre perpendiculairement à son plan, dans un champ électromagnétique. La fréquence de l'oscillation harmonique est

directement reliée à la masse volumique du fluide contenu dans le tube. Pour faire vibrer le tube, deux assemblages composés d'un aimant permanent et une bobine sont utilisées. L'un des aimants permet d'induire les oscillations et l'autre permet de les mesurer. On utilise un courant alternatif de l'ordre de quelques dizaines de milliampères (mA) pour produire des oscillations stables. La période d'oscillation est exprimée par :

$$\tau = 2\pi \left(\frac{m_T + \rho V_T}{C} \right)^{1/2} \quad \text{II-14}$$

Où ρ est la masse volumique du fluide étudié, V_T est le volume interne du tube en U, m_T est la masse du tube en U vide et C est une constante spécifique à l'appareil (représentant la constante de raideur d'un ressort).

En réarrangeant l'équation II-14 on obtient :

$$\rho = A\tau^2 - B \quad \text{II-15}$$

Où :

$$A = \frac{C}{4\pi^2 V_T} \quad \text{II-16}$$

$$B = -\frac{m_T}{V_T} \quad \text{II-17}$$

Sans les spécifications précises de l'appareil (C , m_T , V_T), il est nécessaire d'étalonner le densimètre à tube vibrant. C'est-à-dire que l'on utilise deux fluides de référence pour déterminer les valeurs de A et de B. Il est nécessaire de connaître la masse volumique des deux fluides de référence sur la plage de température et de pression qui nous intéresse. Les paramètres A et B sont dépendants de la température et de la pression.

Nous avons utilisé un densimètre à tube vibrant DMA HPM de chez Anton Paar (Figure II. 11), couplé avec une unité d'acquisition mPDS 5 (Figure II. 12). Il est composé d'un tube en acier inoxydable d'un volume interne environ égal à 2 mL. L'appareil permet de faire des mesures en ligne jusqu'à 200°C et 1400 bars. Il est thermostaté par un bain externe LAUDA ECO RE630 permettant un contrôle de la température à $\pm 0.01^\circ\text{C}$ (Figure II. 13). Le bain est rempli d'une huile Kryo 20 permettant une utilisation de -20 à 180°C.

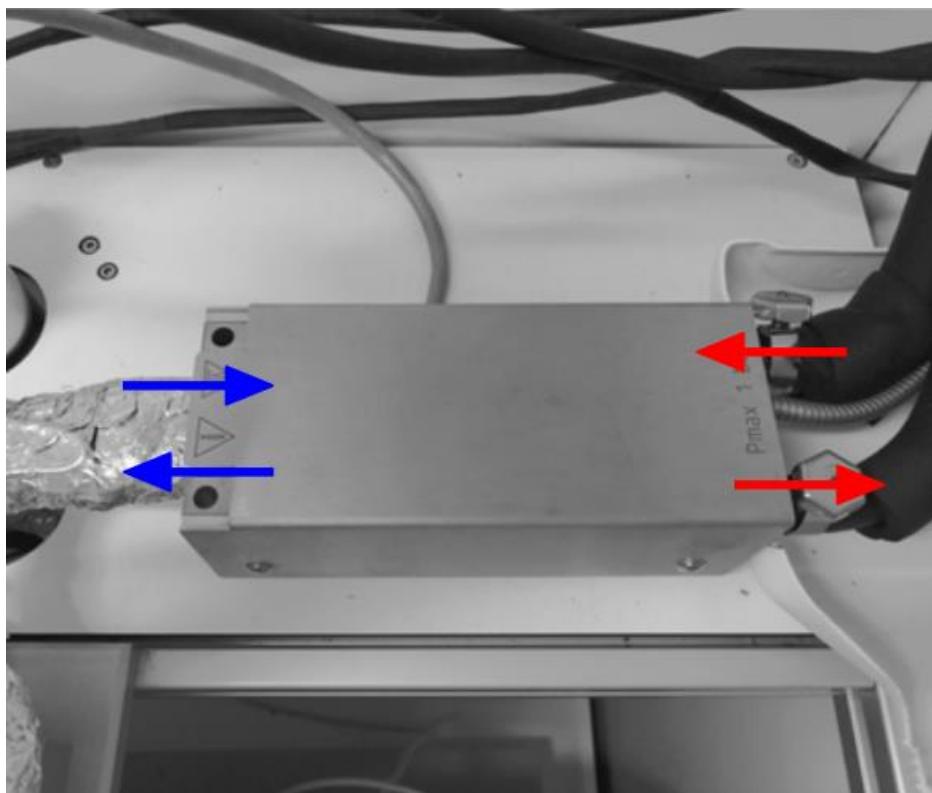


Figure II. 11 : Densimètre à tube vibrant DMA HPM, Anton Paar. Flèches bleues : entrée et sortie du circuit, flèches rouges : entrée et sortie du bain liquide thermostaté.



Figure II. 12 : Affichage de l'unité d'acquisition mPDS 5, Anton Paar. De haut en bas : lecture de la période de vibration, lecture de la température interne du densimètre.



Figure II. 13 : Bain liquide Lauda ECO RE630. Flèches : entrée et sortie du bain alimentant le densimètre à tube vibrant, cercle : unité d'acquisition branchée entre le densimètre à tube vibrant et l'afficheur mPDS 5.

L'appareil permet une mesure de la masse volumique comprise entre 0 et 3 g.cm⁻³. Nous utilisons la valeur mesurée de la période. L'affichage permet une lecture à $\pm 0.001 \mu\text{s}$. Cependant, lors des mesures, le dernier chiffre est instable. Ainsi, nous prenons une mesure à 0.01 μs près.

ii. Étalonnage

Pour étalonner le densimètre à tube vibrant, nous avons utilisé de l'azote (N₂) et de l'éthylène glycol (EG) entre 40 et 160°C et entre 1 bar et 60 bar. La détermination des paramètres A et B vient de :

$$\rho_{N_2} = A\tau_{N_2}^2 - B \quad \text{II-18}$$

$$\rho_{EG} = A\tau_{EG}^2 - B \quad \text{II-19}$$

D'après l'équation II-18 :

$$B = A\tau_{N_2}^2 - \rho_{N_2} \quad \text{II-20}$$

Et en combinant avec l'équation II-19 :

$$A = \frac{\rho_{EG} - \rho_{N_2}}{\tau_{EG}^2 - \tau_{N_2}^2} \quad \text{II-21}$$

Et :

$$B = \tau_{N_2}^2 \frac{(\rho_{EG} - \rho_{N_2})}{\tau_{EG}^2 - \tau_{N_2}^2} - \rho_{N_2} \quad \text{II-22}$$

Puis une régression à l'aide du logiciel Eureqa de Nutonian permet de déterminer les paramètres A et B en fonction de T et P selon :

$$A(T, P) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 P + a_4 P T \quad \text{II-23}$$

$$B(T, P) = b_0 + b_1 T + b_2 T^2 + b_3 P + b_4 P T^2 + b_5 P^3 T \quad \text{II-24}$$

Où la pression est en bar et la température en Celsius, et les paramètres a_i et b_i sont regroupés dans le Tableau II. 3.

Tableau II. 3 : Paramètres d'étalonnage du densimètre à tube vibrant.

<i>i</i>	a_i	b_i
0	$8.25737949787779 \cdot 10^{-8}$	$-5.42860073857209 \cdot 10^{-1}$
1	$-6.38475959494256 \cdot 10^{-11}$	$2.66471113256282 \cdot 10^{-4}$
2	$-5.07139223781722 \cdot 10^{-14}$	$4.08271458559029 \cdot 10^{-7}$
3	$8.35495608775971 \cdot 10^{-11}$	$4.9517453051734 \cdot 10^{-4}$
4	$-1.75235277903489 \cdot 10^{-13}$	$-5.91922045667239 \cdot 10^{-9}$
5		$-4.79346361401197 \cdot 10^{-12}$

On calcule la déviation relative de la masse volumique selon :

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\rho_{ref}(T, P) - \rho_{exp}(T, P)}{\rho_{ref}(T, P)} \quad \text{II-25}$$

Où ρ_{ref} est la masse volumique calculée d'après des travaux non publiés du NIST intégrés à REFPROP.10.0 et ρ_{exp} est la masse volumique mesurée par le densimètre à tube vibrant.

La figure II-15 présente la déviation relative (%) de la masse volumique de l'éthylène glycol :

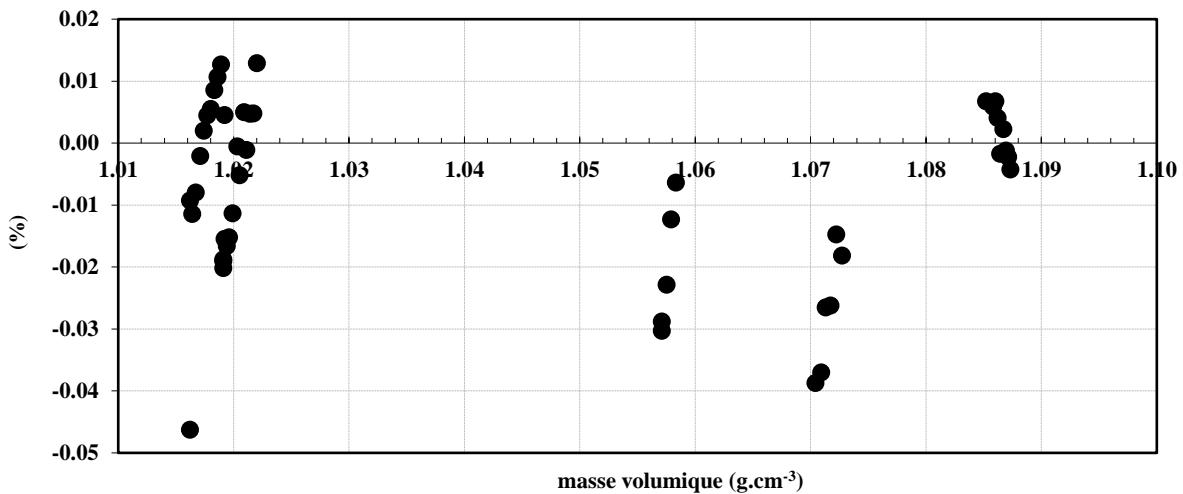


Figure II. 14 : Déviation relative entre la masse volumique mesurée et la masse volumique de référence.

iii. Incertitudes

L'incertitude combinée de la masse volumique est :

$$u(\rho) = \sqrt{\left(\frac{\partial \rho}{\partial A}\right)^2 u^2(A) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial B}\right)^2 u^2(B) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial \tau}\right)^2 u^2(\tau)} \quad \text{II-26}$$

Où :

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial A}\right) = \tau^2 \quad \text{II-27}$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial B}\right) = -1 \quad \text{II-28}$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial \tau}\right) = 2A\tau \quad \text{II-29}$$

Avec :

$$u(A) = \sqrt{\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)^2 u^2(P) + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)^2 u^2(T)} \quad \text{II-30}$$

$$u(B) = \sqrt{\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)^2 u^2(P) + \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)^2 u^2(T)} \quad \text{II-31}$$

Où :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right) = a_3 + a_4 T \quad \text{II-32}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right) = a_1 + 2a_2 T + a_4 P \quad \text{II-33}$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right) = b_3 + b_4 T^2 + 3b_5 P^2 \quad \text{II-34}$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right) = b_1 + 2b_2 T + 2b_4 PT + b_5 P^3 \quad \text{II-35}$$

Cette méthode d'évaluation de l'incertitude de la masse volumique permet d'obtenir la dépendance en température et en pression de cette incertitude. Cependant, la masse volumique liquide étant peu dépendante de la pression par rapport à la température, une méthode plus facile pour évaluer l'incertitude de la masse volumique est :

$$u_{calibration}(\rho) = \frac{\max| \Delta \rho |}{\sqrt{3}} \quad \text{II-36}$$

Le densimètre ayant été étalonné sur la gamme de température d'étude, nous calculerons l'incertitude de masse volumique d'après l'équation II-36.

d. Viscosimètre

i. Description

La lame d'un viscosimètre à lame vibrante est mise en vibration à une fréquence de résonance à l'aide d'aimants. Lorsque la chambre de mesure est remplie de liquide, l'amplitude de vibration est diminuée. L'amplitude de vibration change en fonction de la viscosité du fluide dans lequel la lame est plongée selon :

$$\eta\rho = K \left(\frac{E_a}{E_x - C} \right)^n \quad \text{II-37}$$

Où K est une constante liée à l'appareil, η est la viscosité dynamique, ρ est la masse volumique, E_a est l'amplitude dans l'air, E_x est l'amplitude dans le fluide étudié, C est une constante liée à l'appareil. La bobine réceptrice détecte la réponse et le signal est converti en données de viscosité dynamique.

Le viscosimètre sélectionné doit permettre de réaliser des mesures à haute température ($>150^\circ\text{C}$) pour des viscosités allant de 0 à 200 mPa.s. Sa taille doit être adaptée au dispositif expérimental. Le viscosimètre choisi (Sofraser, MIVI 9000, design sanitaire, voir Figure II. 15) permet de faire des mesures en ligne. Il possède une cellule de mesure dans laquelle plonge une lame vibrante. La circulation du fluide se fait du bas vers le haut. Le volume de la cellule de mesure est particulièrement important vis-à-vis du volume de la cellule d'équilibre ($\sim 33 \text{ cm}^3$ pour la cellule d'équilibre et environ 50 cm^3 pour le viscosimètre). La cellule de mesure doit être remplie de liquide pour assurer une mesure précise. Pour limiter la quantité de liquide, nous avons réduit au maximum le volume de la cellule de mesure sans perturber la vibration de la lame et la mesure (usinage par l'atelier). Le modèle du viscosimètre est choisi pour minimiser les zones mortes dans l'appareil de mesure. Cependant, la sortie de la cellule de mesure du viscosimètre est placée de sorte que, même avec ce modèle particulier, un espace en haut de la cellule permet l'apparition d'une phase vapeur et constitue une zone morte, notamment pour le nettoyage. Pour éliminer cet espace, la sortie de la cellule de mesure du viscosimètre a été déplacée le plus haut possible. La régulation de la température à l'intérieur de la cellule de mesure est effectuée par un bain liquide.

Même si le viscosimètre choisi est le plus adapté, il a quelques défauts :

- La cellule de mesure ne possède pas de système d'agitation, elle est donc assurée par l'agitation dans la cellule d'équilibre et la circulation de la phase liquide.
- Le nettoyage est particulièrement critique sur ce composant. Puisqu'il ne dispose d'aucune agitation importante, il faut soit, démonter entièrement la cellule de mesure pour la nettoyer manuellement, soit, trouver un solvant très efficace avec un minimum d'agitation. Dans notre cas, plusieurs essais ont montré que le chloroforme est particulièrement efficace pour nettoyer les appareils de mesure utilisés avec une huile de lubrification. L'utilisation du chloroforme ne se fait que sous la hotte aspirante, avec des gants et des lunettes de sécurité.

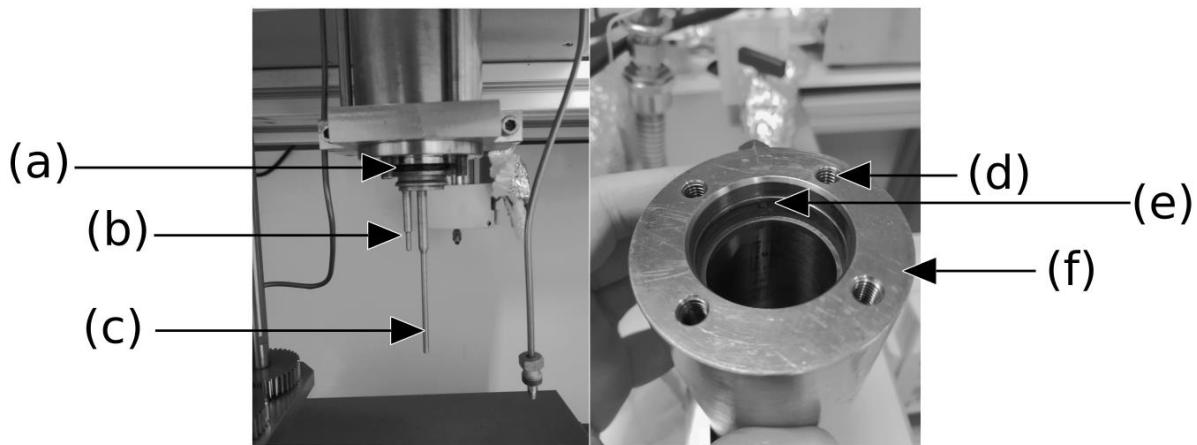


Figure II. 15 : Viscosimètre à lame vibrante. (a) : joint torique d'étanchéité, (b) : sonde de température, (c) : lame vibrante, (d) : emplacement pour les vis de fixation, (e) : nouvelle sortie de la cellule de mesure, (f) : cellule de mesure.

Le transmetteur et l'électronique sont connectés à un afficheur (Sofraser 9710) qui permet de lire la viscosité dynamique, la température et la masse volumique. Cependant, nous ne savons pas quelle confiance nous pouvons accorder à la mesure de masse volumique puisqu'aucune indication d'incertitude n'est donnée et que l'étalonnage n'a pas été effectué.

L'étalonnage de l'appareil effectué à l'usine est fait avec des huiles standards dont la nature précise ne nous a pas été communiquée. Par conséquent, nous devons effectuer un étalonnage supplémentaire.

ii. Étalonnage

L'étalonnage d'un viscosimètre doit se faire à l'aide de fluides étalons, c'est-à-dire, dont la viscosité dynamique est connue en fonction de la température et de la pression. La sélection de l'étalon adapté se fait en fonction de la plage de viscosité mesurée. Dans notre cas, le viscosimètre choisi permet de réaliser des mesures de viscosité dynamique entre 0 et 200 mPa.s entre 40 et 150°C et entre 1 et 50 bar.

Le volume interne du viscosimètre est important pour un appareil de laboratoire (50 mL environ). Au vu des prix de vente des huiles d'étalonnage, nous avons décidé d'utiliser les huiles étudiées pour étalonner le viscosimètre. Les données de référence utilisées sont celles calculées par le fabricant de l'huile. L'étalonnage consiste à mesurer la viscosité dynamique de l'huile en fonction de la température et à la comparer aux valeurs de référence. L'erreur entre ces deux valeurs à différentes viscosités dynamiques est présentée en figure II-17.

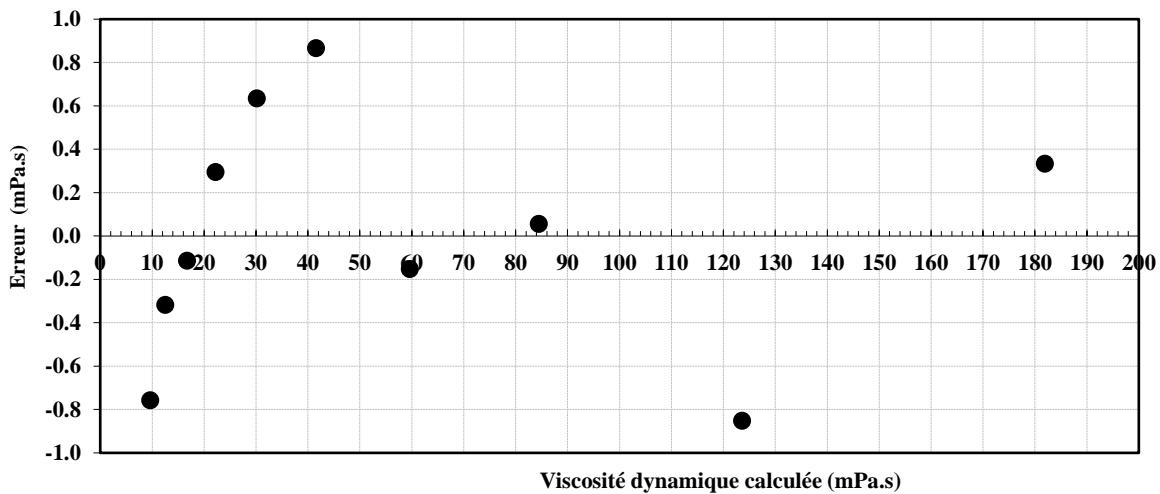


Figure II. 16 : Erreur absolue de la viscosité dynamique de l'huile SE220 calculée avec une régression de second degré (équation II-40).

iii. Incertitudes

L'incertitude de la viscosité dynamique mesurée par le viscosimètre à lame vibrante est composée de l'incertitude étalon et de celle du capteur :

$$u(\eta) = \sqrt{u_{étaлон}(\eta)^2 + u_{capteur}(\eta)^2} \quad \text{II-38}$$

Où l'incertitude du capteur est prise comme l'erreur absolue maximale de la viscosité dynamique :

$$u_{capteur}(\eta) = \frac{\max|\Delta\eta|}{\sqrt{3}} \quad \text{II-39}$$

La correction de la valeur lue est de la forme :

$$\eta_{vraie} = A\eta_{lue}^2 + B\eta_{lue} + C \quad \text{II-40}$$

Où $A = 0.00045504$, $B = 0.79553566$, $C = 5.34991982$

L'incertitude associée au calcul de la viscosité cinématique est :

$$u(v) = \sqrt{\left(\frac{\partial v}{\partial \eta}\right)^2 u(\eta)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial \rho}\right)^2 u(\rho)^2} \quad \text{II-41}$$

Avec :

$$\frac{\partial v}{\partial \eta} = \frac{1}{\rho} \quad \text{II-42}$$

$$\frac{\partial \nu}{\partial \rho} = -\frac{\eta}{\rho^2}$$

II-43

e. Sondes de température

i. Description

Les sondes de température placées en bas (T202) et en haut (T203) de la cellule ainsi que celle placée sous la hotte (T204) sont des sondes à résistance de platine (Pt100). Elles sont reliées à la centrale d'acquisition.

ii. Étalonnage

Les trois sondes de température sont étalonnées de 30 à 180°C à l'aide d'une sonde de référence (Tinsley Precision Instrument, 25 Ω) certifiée par le Laboratoire National d'Essais (Paris, France). Elles sont placées, avec la sonde de référence, dans un four d'étalonnage (Figure II. 17). Une valeur de consigne est fixée et la valeur de la sonde de référence et des sondes à étalonner sont enregistrées.

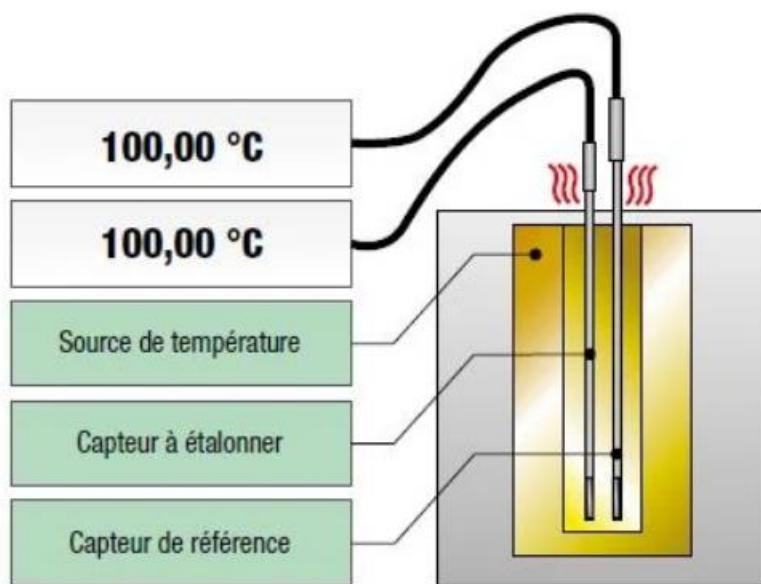
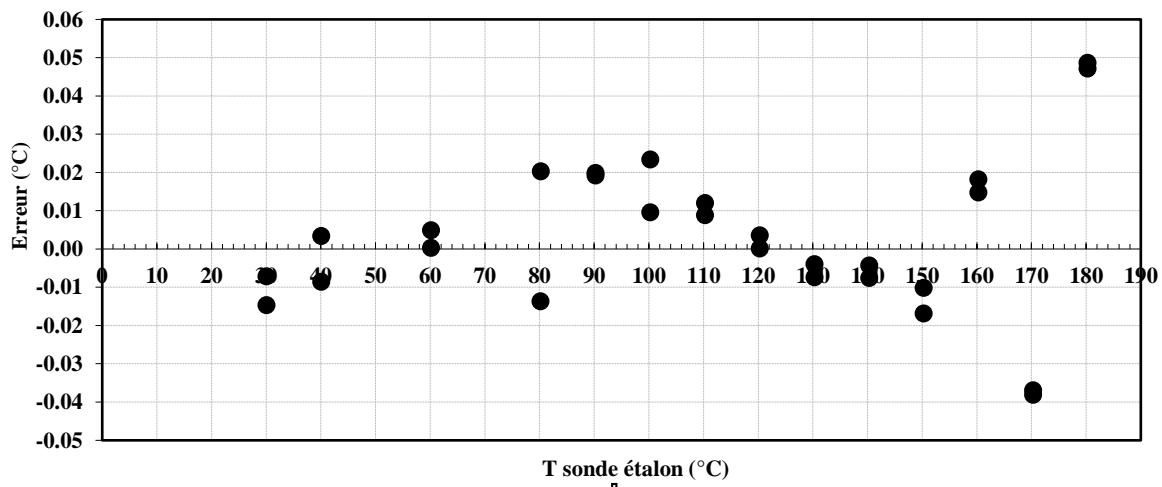
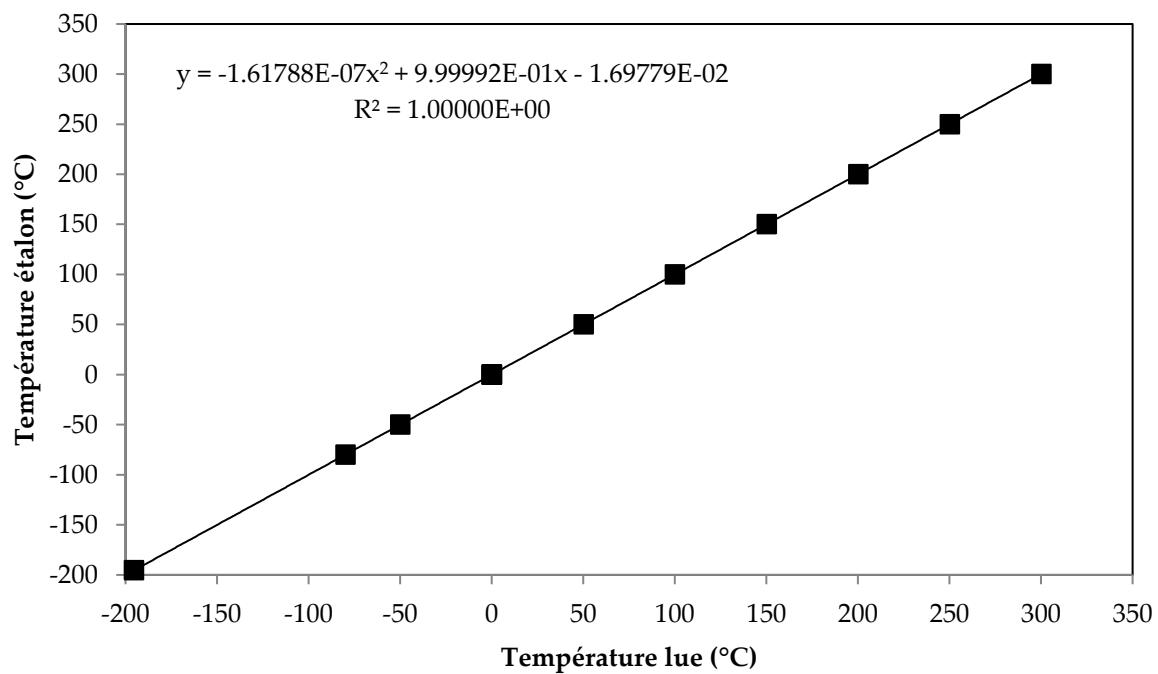


Figure II. 17 : Schéma de principe de l'étalonnage des sondes de température à l'aide d'un four d'étalonnage.
Source : Blog Beamex.

La valeur de la sonde étalon est corrigée d'après sa courbe caractéristique, obtenue lors de son étalonnage par un organisme agréée (Figure II. 18). Un polynôme de second degré est utilisé pour corriger la température lue par chaque sonde de température (Figure II. 19, Figure II. 20 et Figure II. 21). Puis on calcule l'erreur de mesure, tel que :

$$\text{Erreur} = T_{\text{mesurée}} - T_{\text{étalon}}$$

II-44



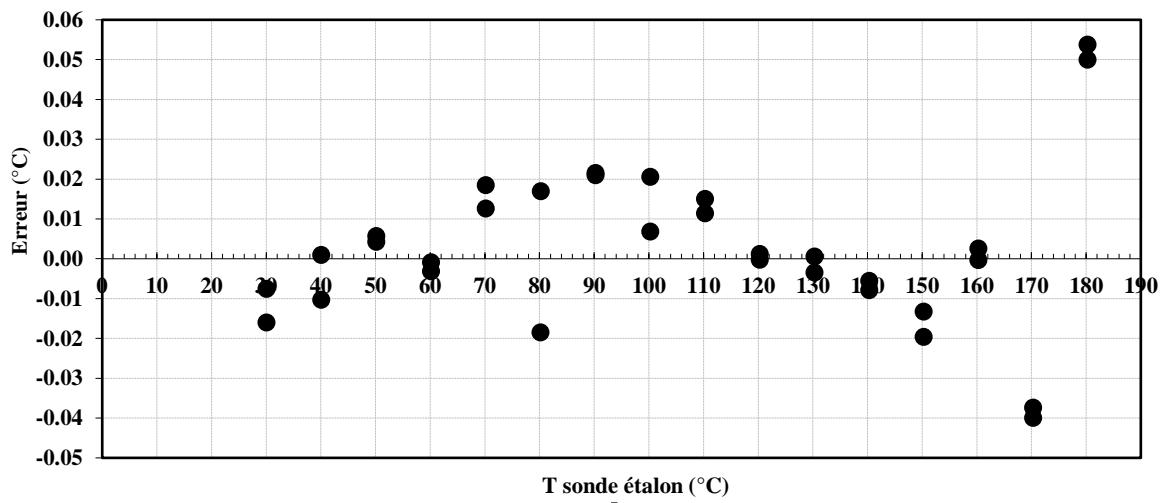


Figure II. 20 : Erreur absolue de la température, calculée par un polynôme de second degré, de la sonde de température T203.

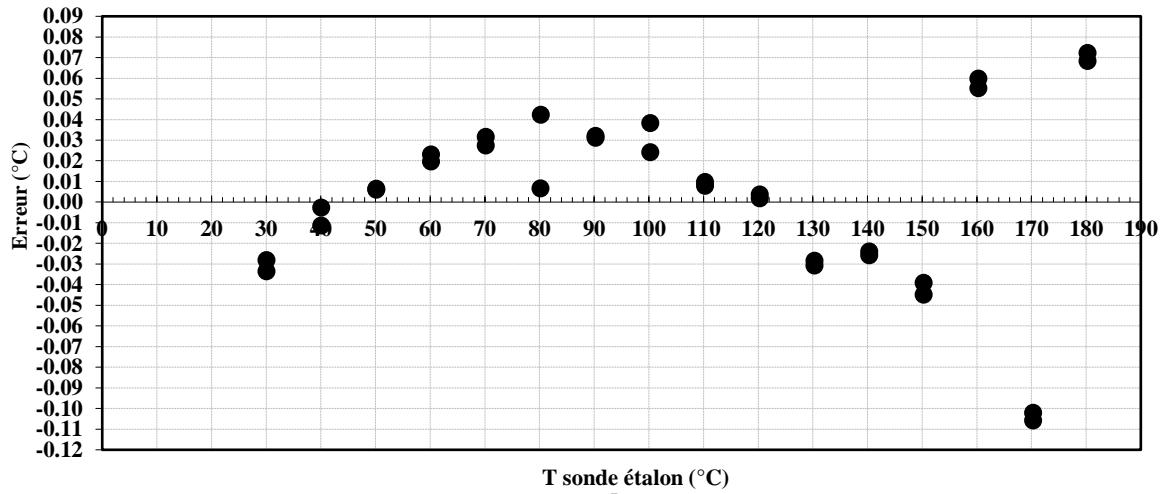


Figure II. 21 : Erreur absolue de la température, calculée par un polynôme de second degré de la sonde de température T204.

iii. Incertitudes

L'incertitude de mesure de la température est calculée d'après les normes dictées par le guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM, 2008).

Lors de l'enregistrement de la température, une mesure est effectuée toutes les 2 secondes pendant 12 secondes. L'incertitude de mesure est alors composée de l'incertitude liée à la répétabilité, à la précision de la sonde étalon et à l'étalonnage de la sonde de température :

$$u(T) = \sqrt{u_{\text{répétabilité}}(T)^2 + u_{\text{étalon}}(T)^2 + u_{\text{calibration}}(T)^2} \quad \text{II-45}$$

L'incertitude de répétabilité de la mesure de température est exprimée par :

$$u_{répétabilité}(T)^2 = \frac{\sigma^2}{N} \quad \text{II-46}$$

Où n est le nombre de mesure ($n = 6$) et σ est l'écart-type expérimental de la moyenne :

$$\sigma = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (T_i - \bar{T})^2 \quad \text{II-47}$$

Où T_i est une mesure de température et \bar{T} est la moyenne calculée par :

$$\bar{T} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N T_i \quad \text{II-48}$$

Les incertitudes liées à la sonde étalon et à la calibration de la sonde sont évaluées d'après un calcul de l'incertitude-type de type B. Ici, l'incertitude est calculée d'après l'erreur maximale enregistrée lors de l'étalonnage :

$$u_{étaлон/calibration}(T) = \frac{\max|\Delta T|}{\sqrt{3}} \quad \text{II-49}$$

Où $\Delta T = T_{étaлон} - T_{calculée}$ et n est le nombre de mesures.

On peut réunir le terme d'incertitude lié à la sonde étalon et à l'étalonnage de la sonde sous le terme d'incertitude de la sonde (Tableau II. 4).

Tableau II. 4 : Incertitudes des sondes de température.

°C	T202	T203	T204
$u_{calibration}(T)$	0.031	0.035	0.088
$u_{étaлон}(T)$	0.002	0.002	0.002
$u_{sonde}(T)$	0.031	0.035	0.088

Les températures du densimètre et du viscosimètre sont mesurées par des sondes de température internes aux deux appareils de mesure dont les caractéristiques (étalonnage et incertitudes) nous sont inconnues. Aucun étalonnage n'a été fait sur ces sondes de températures.

f. Capteurs de pression

i. Description

Les capteurs de pression utilisés sont des capteurs piézorésistifs haute température (300°C) (Keller série 35XHTC). Un capteur de pression 0-30 bar (P210) et un capteur de pression 0-100 bar (P219) sont placés sur la cellule d'équilibre. Un capteur de pression 0-100 bar (P220) est situé entre le densimètre et le viscosimètre. Enfin un capteur de pression 0-40 bar est utilisé pour mesurer la pression de chargement du fluide frigorigène (P206). Les capteurs placés sur la cellule d'équilibre et sur le circuit sont thermostatés à 150°C, pour stabiliser la mesure et éviter la condensation dans la ligne de mesure.

ii. Étalonnage

Tous les capteurs de pression sont étalonnés à l'aide d'une balance à poids mort (Figure II. 22). Son principe est basé sur la définition de la pression, une force perpendiculaire à une surface :

$$P = \frac{F}{S} \quad \text{II-50}$$

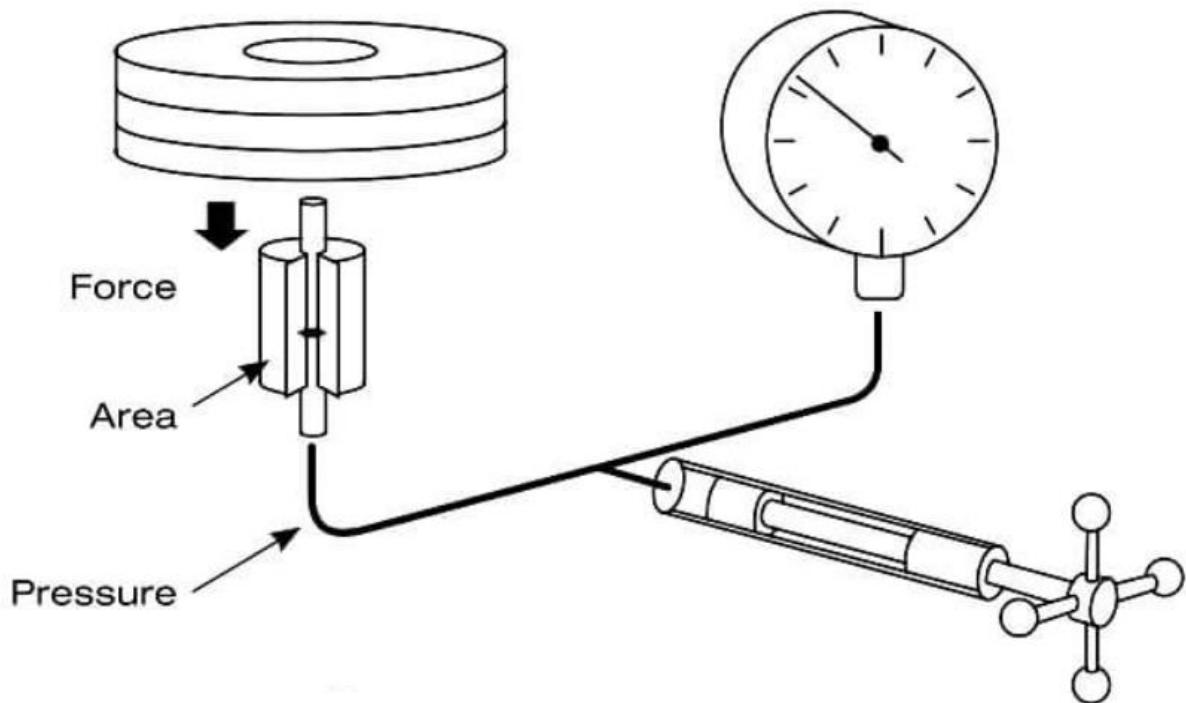


Figure II. 22 : Schéma de principe d'une balance à poids morts. Source : <https://instrumentationtools.com/dead-weight-tester/>.

Une force F est exercée par la masse des poids sur la surface S d'un piston (définition de la pression). Un autre piston permet de comprimer ou de détendre un fluide (gaz

ou liquide) pour équilibrer les poids. A la pression induite par les poids, il faut ajouter la pression atmosphérique, qui est mesurée par un capteur étalon.

Nous avons utilisé de l'azote pour étalonner tous les capteurs de pression du circuit en même temps. Une table de correspondance entre les poids placés et la pression obtenue est nécessaire et il ne faut pas oublier de prendre en compte la pression atmosphérique. Cette table est caractéristique de la balance utilisée et un capteur de pression étalon est utilisé pour la mesure de la pression atmosphérique. La mise en équilibre du poids « mort » est faite à l'aide d'un autre piston. Une fois le piston à l'équilibre, la pression est réglée et la pression enregistrée sur tous les capteurs.

Un polynôme de second degré est utilisé pour corriger la pression lue par chaque capteur de pression (Figure II. 23 à II. 27). Puis on calcule l'erreur de mesure, telle que :

$$Erreur = P_{mesurée} - P_{étalon}$$

II-51

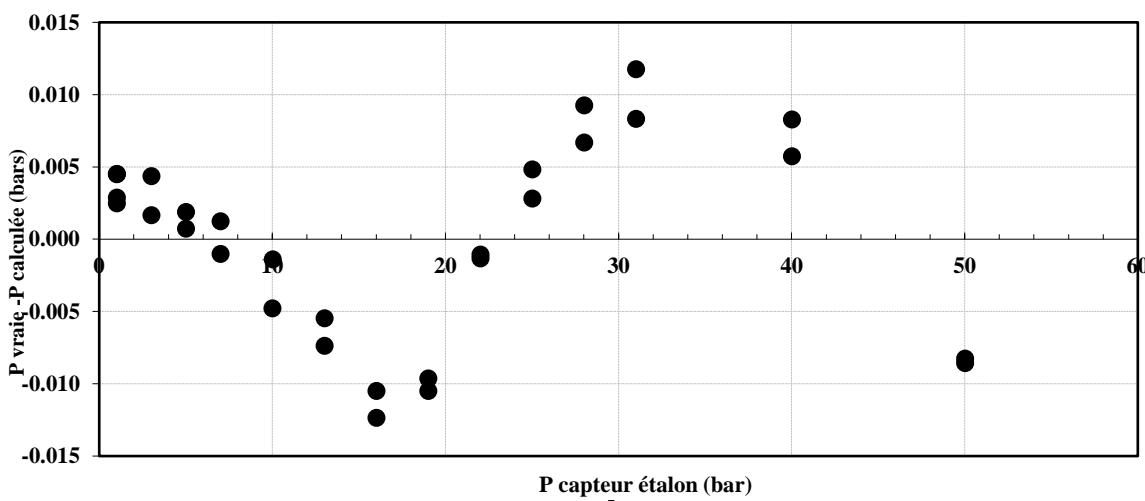


Figure II. 23 : Déviation absolue en bar du capteur de pression P206.

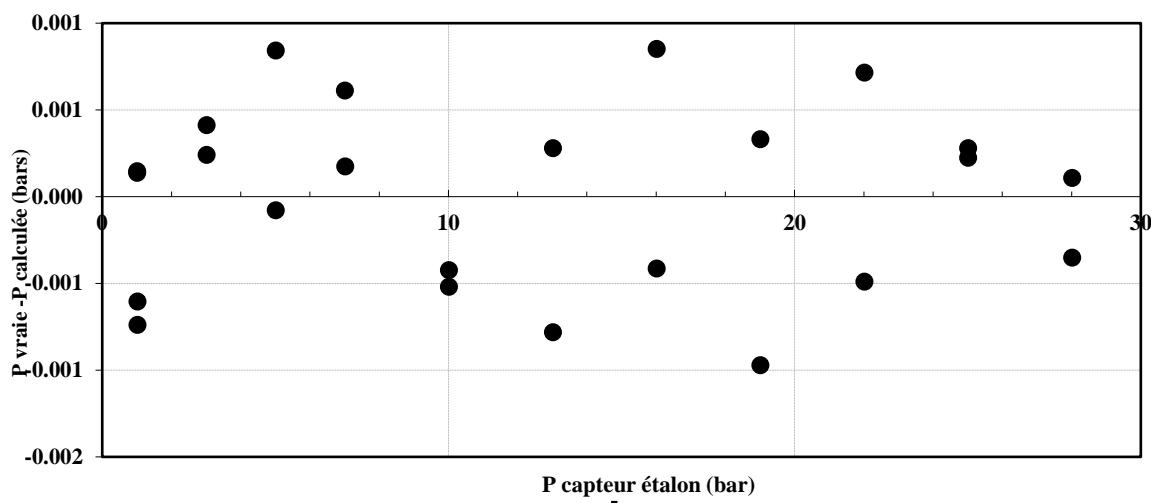


Figure II. 24 : Déviation absolue en bar du capteur de pression P210.

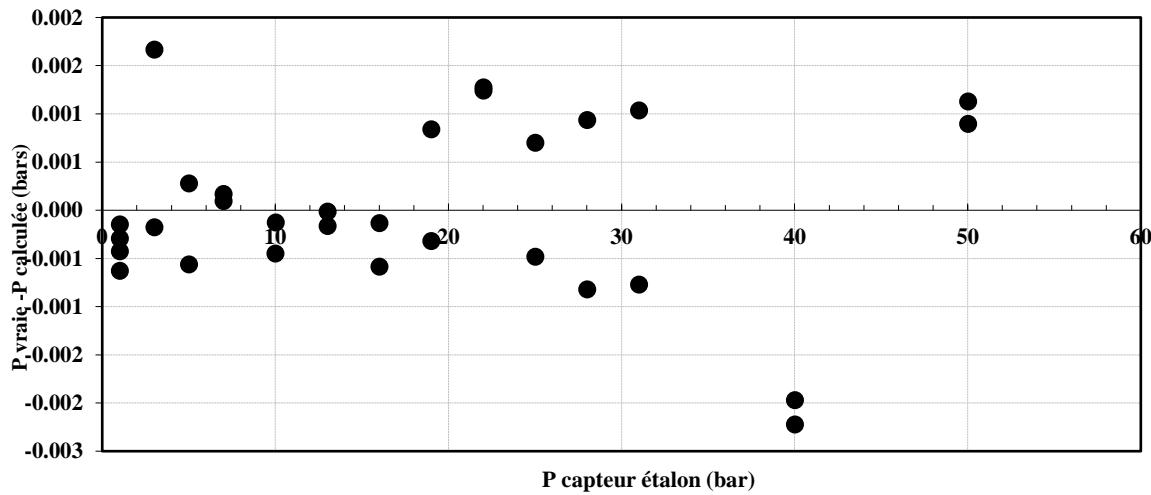


Figure II. 25 : Déviation absolue en bar du capteur de pression P219.

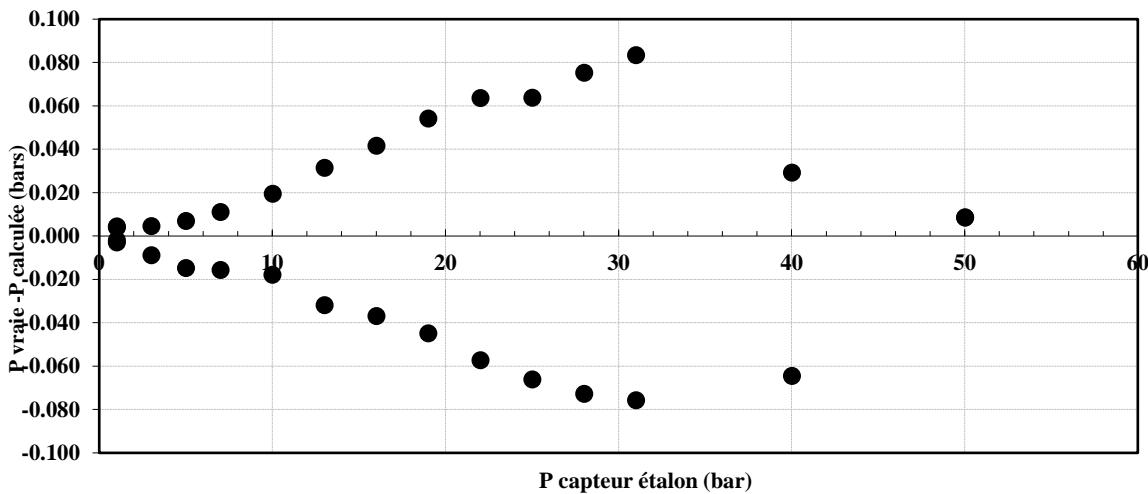


Figure II. 26 : Déviation en bar du capteur de pression P220.

iii. Incertitudes

Les incertitudes des capteurs de pressions sont calculées d'après les indications du GUM (GUM, 2008) . Comme pour les sondes de température, 6 mesures de pressions sont effectuées. L'incertitude d'un capteur de pression est dépendante de l'incertitude de répétabilité, de la précision de l'étalon et de l'étalonnage du capteur :

$$u(P) = \sqrt{u_{répétabilité}(P)^2 + u_{étalon}(P)^2 + u_{calibration}(P)^2} \quad \text{II-52}$$

Avec :

$$u_{répétabilité}(P)^2 = \frac{\sigma^2}{N} \quad \text{II-53}$$

Où n est le nombre de mesure ($N = 6$) et σ est l'écart-type expérimental de la moyenne :

$$\sigma = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (P_i - \bar{P})^2 \quad \text{II-54}$$

Où n est le nombre de mesures ($N = 6$), P_i est une mesure de pression et \bar{P} est la moyenne calculée par :

$$\bar{P} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N P_i$$

II-55

L'incertitude liée à la calibration du capteur de mesure est calculée à partir de l'erreur maximale enregistrée lors de l'étalonnage :

$$u_{calibration}(P) = \frac{\max|\Delta P|}{\sqrt{3}} \quad \text{II-56}$$

Où $\Delta P = P_{étalement} - P_{calculée}$ et n est le nombre de mesures. L'incertitude du capteur de référence pour mesurer la pression atmosphérique est de 0.1 mbar et l'incertitude liée à la balance à poids morts est négligeable (0.002% de la mesure de pression sur la plage de mesure, d'après le constructeur).

On peut regrouper les termes d'incertitude liés au capteur étalon et à l'étalonnage du capteur de mesure sous un même terme appelé incertitude d'étalonnage du capteur (Tableau II. 5). Un récapitulatif des caractéristiques des capteurs de pression utilisés est présenté dans le

Tableau II. 6.

Tableau II. 5 : Incertitudes des capteurs de pression.

	P206 MPa	P210 MPa	P219 MPa	P220 MPa
u_{calibration}(P)	0.00071	0.000073	0.00013	0.00482
u_{étalement}(P)	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001
u_{capteur}(P)	0.0007	0.00007	0.0001	0.005

Tableau II. 6 : Caractéristiques des capteurs de pression.

Capteur	Emplacement	Amplitude	u(P) MPa	Correction		
				A	B	C
P206	Presse	0-4	7E-4	-6.107E-05	1.00149109	-0.00085618
P210	Cellule	0-3	7E-5	-6.8634E-06	1.00021306	0.0173935
P219	Cellule	0-10	1E-4	2.0704E-06	0.999599	0.00364322
P220	Circuit	0-10	5E-3	-0.00034173	0.94924893	-0.05754227

Où la correction appliquée est de la forme d'un polynôme de second degré :

$$P_{vraie} = AP_{lue}^2 + BP_{lue} + C \quad \text{II-57}$$

4. Protocole de mesure

Il est possible d'utiliser le dispositif expérimental développé dans son ensemble ou en séparant certains éléments (densimètre et viscosimètre). Dans le premier cas, les mesures de solubilité, de masse volumique et de viscosité dynamique ont lieu simultanément. Dans le second cas de figure, on peut mesurer la solubilité d'un mélange dans la cellule d'équilibre d'un côté et mesurer la masse volumique et la viscosité dynamique d'un mélange liquide dans l'autre partie. Ainsi le dispositif est modulable selon les besoins. Pour tracer un diagramme de Daniel les deux parties sont nécessaires, mais pour d'autres études, la cellule d'équilibre ou le densimètre et le viscosimètre suffisent.

a. Fonctionnement couplé

Dans cette partie nous détaillons le protocole expérimental permettant de déterminer la solubilité d'un mélange fluide frigorigène – huile de lubrification et de mesurer la masse volumique et la viscosité dynamique de la phase liquide en même temps.

Chargement des produits. La cellule d'équilibre est mise au vide par une des lignes de chargement reliée à la pompe à vide. Pendant ce temps, une réserve d'huile est préparée dans une cellule à volume variable (CVV). L'huile est placée à l'intérieur de la CVV, puis tirée sous vide pour dégazer l'huile et éliminer les gaz dissous. La CVV est ensuite mise en place, connectée à l'afficheur de déplacement de la règle électronique et à une bouteille d'azote (Figure II. 27). Le gaz permet de charger l'huile à l'intérieur de la presse. Avant le chargement, la ligne de chargement de la CVV est, elle aussi, mise sous vide. Une fois la pompe à vide arrêtée, la CVV est mise sous pression avec la bouteille d'azote. Puis la vanne de la CVV et la vanne de chargement sont ouvertes.

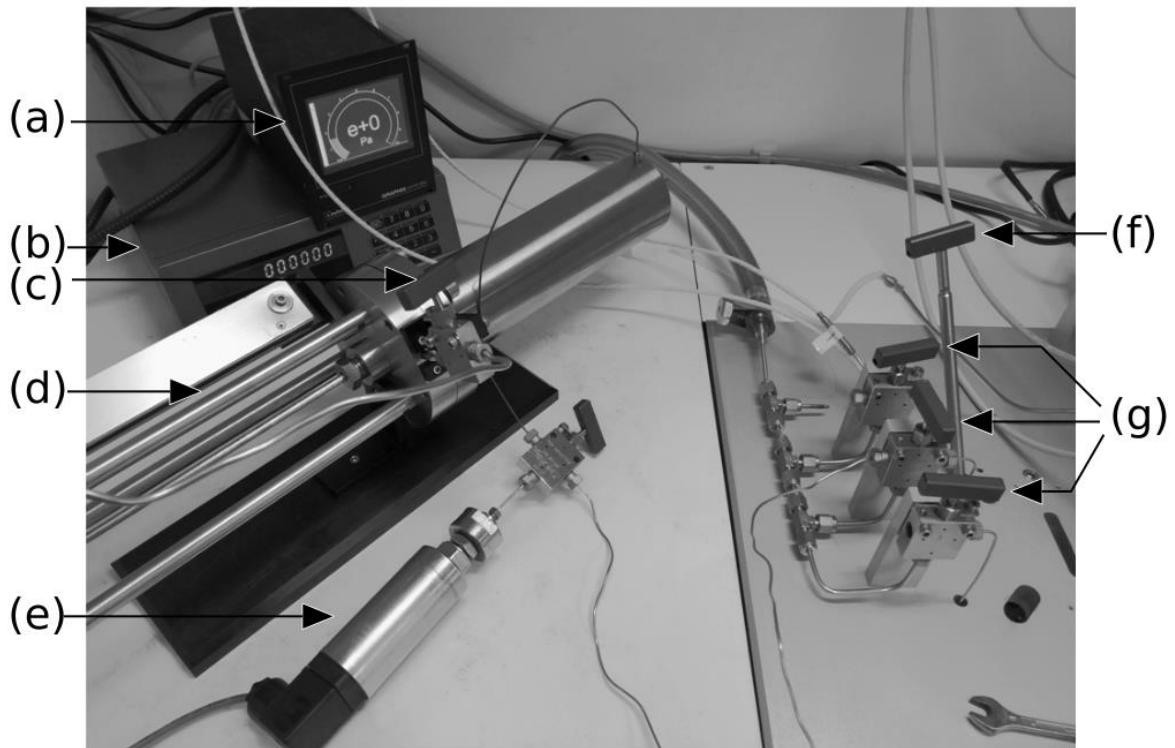


Figure II. 27 : Mise en place pour le chargement du fluide frigorigène. (a) : Afficheur de la pression du circuit de vide, (b) : afficheur de la règle électronique, (c) : presse à volume variable, (d) : support de la presse à volume variable, (e) : capteur de pression, (f) : vanne de chargement, (g) : vannes trois voies.

On introduit généralement entre 8.800 et 12.300 cm³ d'huile (volume calculé à 0.001 cm³ près). Cette quantité peut varier selon les compositions que l'on veut mesurer. Si l'on veut parcourir toutes les compositions, on diminue la quantité d'huile introduite. En effet, le fluide frigorigène va s'absorber et au fur et à mesure, le niveau de la phase liquide va augmenter. Si on veut mesurer des faibles compositions (< 10% molaire), on introduit plus d'huile. Plus la composition que l'on veut mesurer est importante, plus la quantité d'huile à introduire sera faible.

Une fois la quantité d'huile désirée introduite, on ferme la vanne de chargement et celle de la CVV. On enregistre la température ambiante à laquelle l'huile a été chargée. Puis on tire sous vide la cellule pour éliminer les gaz dissous qui peuvent rester dans l'huile. On arrête lorsque plus aucune bulle n'est présente dans la cellule d'équilibre. Une fois l'huile chargée, la pompe est mise en marche pour assurer la circulation de la phase liquide.

La cellule d'équilibre et le viscosimètre sont alors plongés dans le bain liquide. Une fois la température stabilisée, la hauteur du niveau de liquide est mesurée à l'aide d'une règle graduée.

On prépare ensuite la presse de chargement du fluide frigorigène. Une cellule à volume variable est fermée et idéalement placée au froid, pour faciliter le chargement du fluide frigorigène. Puis elle est mise sous vide, ainsi que ses lignes de chargement. La cellule est ensuite isolée de la pompe à vide et la bouteille de fluide frigorigène ouverte. Après une dizaine de minutes, la presse et la bouteille sont fermées.

La CVV de fluide frigorigène est mise en place, connectée à l'afficheur numérique, à la bouteille d'azote et à sa ligne de chargement spécifique. On place, en plus, un capteur de pression entre la CVV et la cellule d'équilibre. Les lignes de chargement sont mises au vide. Puis la vanne de la CVV est ouverte pour que le fluide s'arrête juste avant la cellule d'équilibre. Un premier enregistrement de la température et de la pression de chargement est effectué. Puis on ouvre la vanne de chargement. Une fois le chargement effectué, on enregistre une nouvelle fois la température et la pression de la CVV.

Note : On ne charge pas le fluide frigorigène par la même ligne de chargement que l'huile (par la vanne située en bas de la cellule d'équilibre). Cela permettrait de faire buller le fluide frigorigène dans l'huile et d'améliorer le transfert de matière mais on perdrait de la précision sur la quantité d'huile chargée car on ajoute alors la quantité restée dans la ligne de chargement.

Détermination de la solubilité. On met en route l'agitation de la cellule. On mesure la pression qui permet d'évaluer si le système est à l'équilibre. Une fois que la pression est stable pendant un temps suffisamment long (> 10 min) on enregistre la pression et la température de la cellule d'équilibre.

On notera que la pression enregistrée est la pression totale du système. A cette pression il faut soustraire la pression de vapeur saturante de l'huile. Mais cette dernière est tellement basse (ordre de grandeur de l'incertitude du capteur de pression) qu'elle est considérée comme étant négligeable.

On arrête l'agitation et le niveau de liquide est mesuré avec la règle graduée. On répète l'opération de chargement du fluide frigorigène plusieurs fois pour obtenir une isotherme (ensemble de données $P-x,y$ à une température fixée).

Mesure de la viscosité cinématique. Pour obtenir une mesure précise de la masse volumique, on peut soit couper la circulation de la phase liquide lorsqu'on enregistre la mesure de la masse volumique, soit utiliser une pompe de circulation produisant peu de pulsations. L'arrêt de la pompe pourrait allonger le temps de mise à l'équilibre du système, passant de la pression de refoulement de la pompe à la

pression d'équilibre. Mais les pompes les plus adaptées à notre application (haute température, peu de pulsations, débit faible) sont trop coûteuses. Nous avons donc décidé d'adapter une pompe centrifuge. Un corps de pompe a été fabriqué pour un moteur et un rotor existant (Top Industries). L'ensemble permet la circulation d'un liquide avec peu de pulsations et sans différentiel de pression. Une vanne de chargement est placée de manière à pouvoir charger la pompe en liquide avant de la mettre en route.

La pompe de circulation, le densimètre, le viscosimètre et les lignes de circulation doivent tous être uniquement remplis de liquide. Pour éviter une remontée de bulles dans le circuit, la sortie du viscosimètre est étendue dans la cellule d'équilibre pour plonger dans la phase liquide (Figure II. 28).

Nettoyage. Une fois les mesures terminées, la CVV de fluide frigorigène est vidée sous la hotte d'aspiration et la presse d'huile est vidée dans une poubelle à produits chimiques (si nous n'en avons plus usage). Les deux presses sont nettoyées au chloroforme, lui aussi jeté dans la poubelle à produits chimiques. La cellule est vidée et tirée sous vide. Puis, elle est nettoyée au chloroforme. Ce processus est répété deux fois. La cellule est finalement mise sous vide une dernière fois à température élevée pour éliminer tous les produits pouvant rester à l'intérieur.

Remarque : Il faut faire attention lorsqu'un équilibre liquide-liquide-vapeur est formé. Une pression stable n'est alors plus forcément un bon indicateur de l'équilibre. Des échanges peuvent encore avoir lieu entre les deux phases denses, sans pour autant faire varier la pression globale du système. Dans notre cas, lors de la formation d'un équilibre liquide-liquide-vapeur, nous ne calculons pas la composition de chaque phase liquide. Cependant, nous enregistrons dans quelles conditions de température et de pression un équilibre triphasique se forme.

b. Fonctionnement séparé

Les propriétés de transport d'un mélange liquide sous pression peuvent être mesurées en isolant le densimètre et le viscosimètre de la pompe et de la cellule d'équilibre. Les raccords concernés sont remplacés par des bouchons.

Un mélange de composition connue est synthétisé dans une cellule à volume variable. Cette dernière est tirée sous vide et pesée à 3 reprises. On introduit dans la CVV assez d'huile pour remplir le densimètre et le viscosimètre (environ 100 mL en prévoyant un peu plus d'huile). On tire la presse sous vide de nouveau et on réitère la pesée à 3 reprises. La différence de masse nous donne la masse d'huile introduite. Avec la connaissance de la masse molaire moléculaire de l'huile, on en déduit le

nombre de moles d'huile. Puis on connecte la CVV à la bouteille de fluide frigorigène, dont la ligne de chargement a été tirée au vide. Le chargement s'effectue alors que la CVV est sur une balance. Cela nous donne une première approximation de la masse de fluide frigorigène chargée. Puis la CVV est pesée 3 fois sur la balance de précision. La différence avec la masse de la CVV chargée en huile nous donne la masse de fluide frigorigène chargée. Avec la masse molaire moléculaire, on en déduit le nombre de moles de fluide frigorigène.

La CVV est agitée une dizaine de minutes à la main, pour homogénéiser le mélange. Puis la presse est mise en place, connectée à l'afficheur numérique, à la bouteille de d'azote et au circuit. Ce dernier est tiré au vide, ainsi que la ligne de chargement. Puis le mélange est introduit dans le circuit de mesure à une pression supérieure à la pression de bulle du mélange à la température d'étude. Lorsqu'aucune donnée n'est disponible, la pression est fixée à une valeur bien supérieure à la pression de vapeur saturante du fluide frigorigène à la température d'étude pour s'assurer qu'aucune bulle de vapeur ne se forme. On se permet une mesure sous haute pression car la pression n'a quasiment pas d'influence sur la mesure de masse volumique et de viscosité dynamique. On chauffe le circuit de mesure jusqu'à la température d'étude. Cette étape intervient après le chargement du mélange pour éviter une vaporisation partielle du mélange et des zones de concentration non homogènes. On attend que les valeurs de la masse volumique et de la viscosité dynamique soient stables avant d'enregistrer les mesures. Puis la température d'étude est changée.

Lorsque les mesures sont terminées, le circuit est vidé par le point le plus bas du circuit. On le nettoie ensuite au chloroforme 2 ou 3 fois. Puis le système est chauffé et tiré sous vide pour éliminer les produits qui pourraient rester dans le circuit.

Il est aussi possible d'utiliser uniquement la cellule d'équilibre pour déterminer la solubilité d'un mélange fluide frigorigène-huile de lubrification. La procédure de chargement est identique à celle détaillée dans la partie *Fonctionnement couplé*.

5. Discussions

Au cours du développement du dispositif expérimental, nous avons rencontré plusieurs problèmes, notamment lors de l'utilisation du dispositif entier (avec la circulation de la phase liquide). Dans cette partie nous abordons ces problèmes et analysons le dispositif développé.

Problèmes rencontrés. En cours de mesures, le niveau de l'interface liquide-vapeur ne reste pas stable : la hauteur de liquide dans la cellule d'équilibre augmente

lorsque le système est tiré sous vide (pour dégazer l'huile) et diminue lorsque le fluide frigorigène est introduit dans la cellule d'équilibre. La méthode synthétique reposant sur la mesure de la hauteur de liquide dans la cellule d'équilibre, nous ne pouvions pas continuer les essais.

Cette constatation nous a conduit à penser qu'une zone morte existait dans le circuit, malgré le tirage au vide de l'ensemble du système avant le chargement d'huile et l'introduction de l'huile par le point le plus haut jusqu'à obtenir une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique. Nous avons d'abord réitéré l'expérience en excluant certains équipements (densimètre, viscosimètre, pompe) et le problème ne survient que lorsque la pompe de circulation est incluse dans le système.

Pensant qu'une zone morte existait encore dans le corps de pompe, nous avons effectué un essai en la retournant, pour s'assurer que toutes les parties sont remplies d'huile lors du chargement. Cette modification n'a pas donné d'amélioration du problème.

Nous avons alors modifié la procédure de chargement de l'huile pour être certains que la pompe, le densimètre, le viscosimètre et toutes les lignes de circulation de la phase liquide soient remplies de liquide.

La pompe et le densimètre sont isolés à l'aide de deux vannes. Le chargement commençant à vide se finit à une pression supérieure à la pression atmosphérique, pour remplir les possibles zones mortes du corps de pompe. Puis une vanne d'isolation est ouverte pour charger le reste du circuit et jusqu'à ce que quelques centimètres de liquide apparaissent dans la cellule d'équilibre. La pompe est mise en marche à ce moment là.

Le changement de protocole n'a pas apporté d'amélioration au problème rencontré.

Nous avons ensuite considéré que la pompe n'était pas capable de faire circuler un fluide aussi visqueux que l'huile. Pour aider à la circulation de la phase liquide nous avons modifié les lignes de circulation en augmentant leur diamètre. Nous en avons aussi profité pour changer la position de la ligne de chargement du fluide frigorigène pour qu'elle plonge dans la phase liquide et améliorer le mélange des deux produits (Figure II. 28). Cette modification n'a pas apporté d'amélioration.

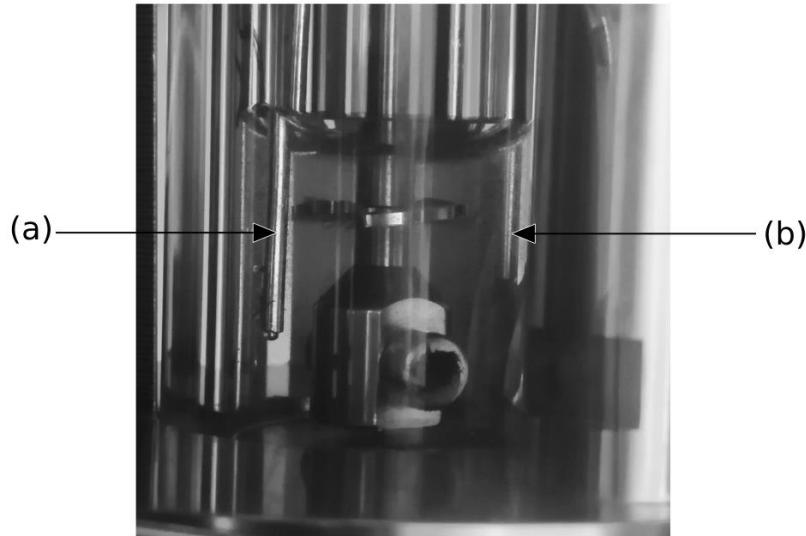


Figure II. 28 : Intérieur de la cellule d'équilibre. (a) : Ligne de chargement du fluide frigorigène, (b) : Retour de la phase liquide circulée.

Finalement, notre dernière hypothèse est que la pompe se désamorce pendant ou après le chargement de l'huile. Pour éviter que la pompe de circulation ne se décharge dans la cellule, sa position a été abaissée pour être en-dessous de la cellule d'équilibre. Cette modification n'a pas eu d'effet sur la variation du niveau de liquide dans la cellule d'équilibre.

Des essais avec une pression initiale supérieure à la pression de vapeur saturante de l'huile doivent être faits pour essayer de remédier à ce problème.

Pour mesurer les données nécessaires au diagramme de Daniel, le densimètre et le viscosimètre ont été séparés du reste du dispositif expérimental. Ainsi la mesure de viscosité dynamique et de masse volumique est séparée de la détermination de la solubilité dans la cellule d'équilibre.

Analyse du dispositif expérimental. L'important volume d'huile utilisée peut être un problème pour les produits disponibles en petite quantité. Ainsi, le nombre d'essais possible est diminué. La possibilité de découpler la mesure de viscosité cinématique du calcul de la solubilité est alors intéressante. Si le nombre d'essais est limité, il est possible d'effectuer seulement des mesures de solubilité ou des mesures de viscosité cinématique.

Comme la surface de l'interface liquide/vapeur rapportée au volume d'huile est très petite, le temps d'atteinte de l'équilibre peut être particulièrement long.

De plus, la phase vapeur est bornée à la cellule d'équilibre. Son volume est donc faible par rapport au volume de la phase liquide. La plage de composition que l'on

peut étudier est donc réduite aux faibles compositions en fluide frigorigène. Ces compositions correspondent aux compositions attendues dans le carter d'un compresseur de pompe à chaleur.

Dans le reste du circuit d'une pompe à chaleur, la phase liquide est riche en fluide frigorigène. A ces compositions, la viscosité cinématique attendue est très faible (< 5 cSt). A ces valeurs, la viscosité cinématique n'est plus un frein à l'écoulement du mélange fluide frigorigène – huile de lubrification. Dans ces conditions, il est plus important d'être capable de détecter la présence d'un équilibre liquide-liquide-vapeur plutôt que de connaître la valeur de la viscosité cinématique du mélange fluide frigorigène – huile de lubrification. Comme vu au chapitre I, la présence d'une seconde phase liquide peut affecter les transferts de chaleur et entraîner des pertes de charge, avec comme conséquences, une baisse du COP de la pompe à chaleur et/ou un engorgement de la tuyauterie.

6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons détaillé l'équipement de mesure qui nous permet de mesurer la solubilité du fluide frigorigène dans l'huile de lubrification et la viscosité dynamique et la masse volumique de la phase liquide associée. Nous avons aussi présenté l'étalonnage effectué sur les différents appareils de mesure (densimètre, viscosimètre, capteurs de pression et sondes de température), ainsi que de la cellule d'équilibre. Les calculs des incertitudes associées à ces appareils ont aussi été détaillés.

Les mesures dans les conditions d'équilibre, au point de bulle, ont permis d'ajuster les paramètres des modèles et d'en vérifier la validité.

Actuellement, l'équipement ne permet pas de mesurer les propriétés d'équilibre et de transport simultanément. Nous avons dû utiliser la cellule d'équilibre d'un côté, et le densimètre et le viscosimètre de l'autre.

Si les mesures d'équilibre liquide-vapeur sont rapides (2 jours pour une dizaine de points expérimentaux d'une isotherme, chargement et nettoyage inclus), la mesure des propriétés de transport est beaucoup plus longue (1 semaine pour une dizaine de points expérimentaux, chargement et nettoyage inclus).

Le dispositif expérimental a été équipé d'emplacements pour accueillir des échantilleurs capillaires ROLSI®, pour mesurer la composition de la phase vapeur dans le cadre d'un mélange de fluides frigorigènes par exemple. Certains

éléments sont conçus pour des pressions de 1 à 100 bars et des températures de 20 à 200°C, afin d'élargir les conditions de température et de pression d'étude. Le développement de l'équipement de mesures est indépendant de la nature des fluides frigorigènes étudiés.

En complément du dispositif expérimental développé, l'étude s'est appuyée sur des appareils de mesure de paillasse. Nous avons donc pu utiliser un densimètre à tube vibrant (Anton Paar, DSA 5000 M) pour effectuer les mesures de masse volumique des huiles pures. Nous avons aussi utilisé un viscosimètre à chute de bille (Anton Paar, Lovis 2000 ME) pour effectuer des mesures de viscosité cinématique de mélange (HFO – 1336mzz(Z) – SE 220) à pression atmosphérique (Brockus et al., 2019). Ces mesures sont possibles car ce fluide frigorigène est liquide à température ambiante et pression atmosphérique.

Tous les résultats de mesure seront présentés dans le chapitre IV, avec les résultats de modélisation utilisant les modèles présentés dans le prochain chapitre.

Chapitre III : Modélisation

1. Introduction

La sélection d'une huile de lubrification se fait sur la base d'un diagramme, appelé diagramme de Daniel (Figure III. 1). Il est composé de deux parties :

- Un diagramme pression-température, représentant la solubilité à l'équilibre du fluide frigorigène dans l'huile de lubrification. Autrement dit, il s'agit de la fraction de fluide frigorigène dans la phase liquide du mélange à l'équilibre à température et pression fixes.
- Un diagramme viscosité cinématique-température, représentant la viscosité cinématique de cette même phase liquide à la même température, pression et composition d'équilibre.

Ainsi, pour des conditions opératoires fixées (température et pression), il est possible de comparer la valeur de la viscosité cinématique d'un mélange fluide frigorigène-huile de lubrification à la valeur recommandée par le fabricant du compresseur. On peut alors conclure sur la possibilité d'utiliser cette huile pour le fluide préalablement retenu, dans les conditions opératoires d'intérêt.

Pour tracer les diagrammes de Daniel, il faut mesurer ces propriétés (solubilité et viscosité cinématique) à l'équilibre pour différentes températures. Cette méthode nécessite une campagne de mesures spécifique aux mélanges étudiés. Au regard du grand nombre d'huiles disponibles sur le marché, il est inenvisageable, pour un fluide présélectionné, de pouvoir mesurer la solubilité et de viscosité cinématique pour tous les mélanges possibles.

L'utilisation de modèles permettant de calculer la solubilité et la viscosité cinématique à l'équilibre permet de faciliter l'obtention des diagrammes de Daniel, en limitant le nombre de mesures nécessaires. En effet, on ne pourra pas s'affranchir d'un minimum de données expérimentales permettant d'ajuster les paramètres des modèles utilisés, comme les paramètres d'interaction binaire, et la validation des modèles.

L'objectif de la partie modélisation de cette thèse est d'avoir des modèles qui calculent :

- les compositions liquides et vapeur du mélange à l'équilibre, à température et pression fixées.
- la viscosité cinétique liquide d'un mélange de composition connue à température et pression fixées.

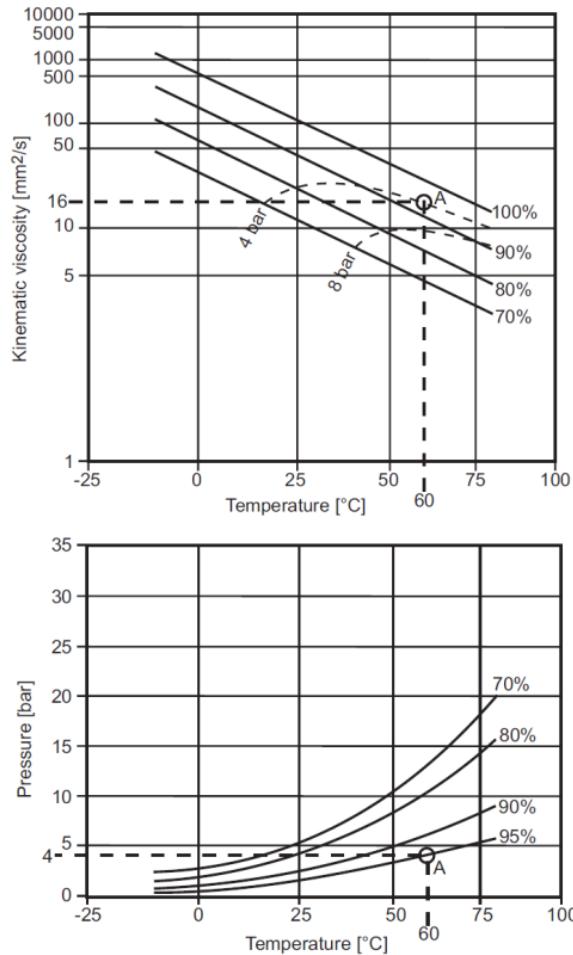


Figure III. 1: Diagramme de Daniel d'un mélange HFC-134a – Reniso Triton SE55. De bas en haut : Diagramme de solubilité en fonction de la température et de la pression. Diagramme de viscosité cinétique en fonction de la température et de la composition en huile.

2. Modélisation de la solubilité

Les données d'équilibre liquide-vapeur sont représentées dans un diagramme de phases. Ce sont des représentations graphiques des phases en équilibre thermodynamique en fonction de la pression, température, et composition d'un système. Par exemple, le diagramme $P-x, y$ d'un mélange binaire (Figure III. 2) représente les équilibres entre phase liquide et vapeur à température fixe. Les coordonnées d'un point (pression et composition) nous renseignent sur l'état de ce système. Par exemple, un mélange équimolaire à 2 MPa est à l'état liquide. Le même

mélange à 0.5 MPa est à l'état vapeur alors qu'à 1.5 MPa il forme deux phases à l'équilibre, liquide et vapeur. Les frontières d'existence de l'équilibre liquide-vapeur sont formées de deux courbes. La courbe de bulle, représente la phase liquide à l'équilibre avec une phase vapeur (liquide saturé). La courbe de rosée, représente la phase vapeur en équilibre avec une phase liquide (vapeur saturante). La composition de la phase liquide est lue sur la courbe de bulle (point x) et la composition de la phase vapeur est lue sur la courbe de rosée (point y).

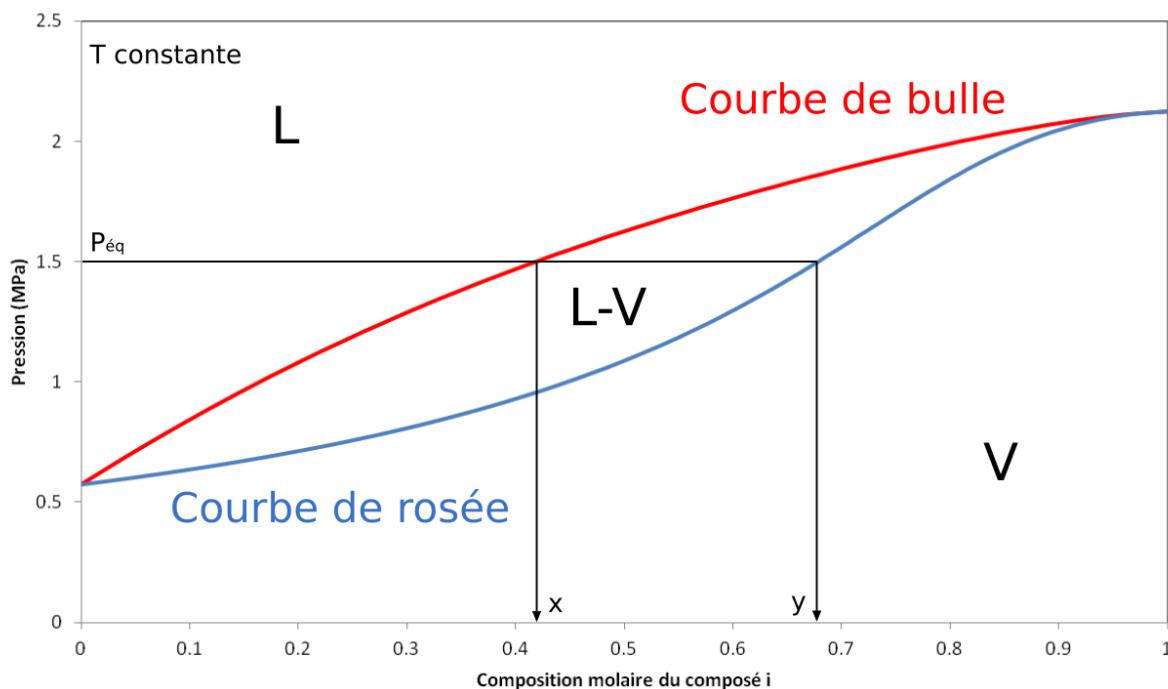


Figure III. 2 : Diagramme de phase d'un mélange binaire à 333.15 K. Source : (Boonaert et al., 2020). L : Domaine liquide, V : Domaine vapeur, L-V : Domaine liquide-vapeur, x : fraction du composé i dans le liquide, y : fraction du composé i dans la vapeur, $P_{\text{éq}}$: Pression d'équilibre.

Pour construire un diagramme $P-T$, comme présenté dans le diagramme de Daniel, à partir d'un diagramme $P-x, y$, il est nécessaire d'obtenir plusieurs diagrammes $P-x, y$ à différentes températures (Figure III. 3). Le diagramme (a) représente la courbe de bulle d'un mélange fluide frigorigène-huile de lubrification et donc la composition de la phase liquide que l'on retrouve dans le diagramme (b).

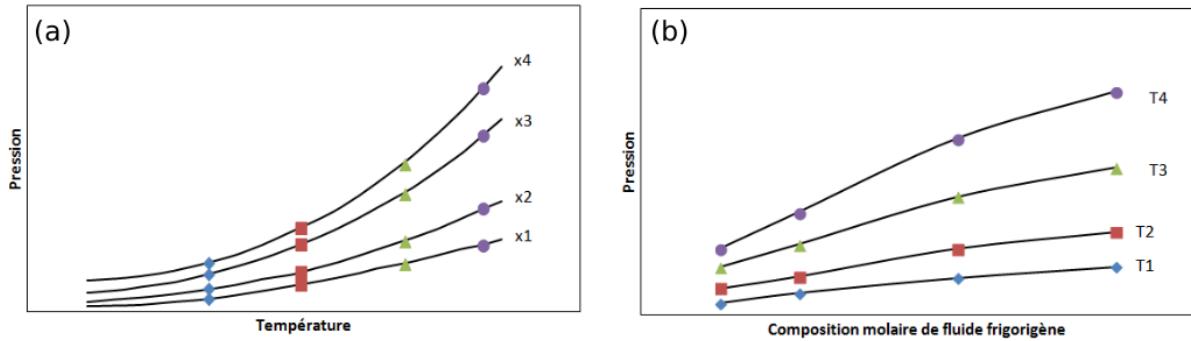


Figure III. 3 : Diagrammes d'un mélange fluide frigorigène-huile de lubrification. (a) Diagramme $P-x$, (b) diagramme $P-T$. \blacklozenge : Isotherme à T_1 , ■ : Isotherme à T_2 , ▲ : Isotherme T_3 , ● : Isotherme T_4 .

Les fluides frigorigènes et les huiles de lubrification sont composés de molécules de tailles et masses très différentes (Une centaine de $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les fluides frigorigènes contre plusieurs centaines de $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les huiles). De plus, les huiles de lubrification ont une température critique plus élevée et une pression critique plus basse que les fluides frigorigènes : les huiles sont moins volatiles que les fluides frigorigènes et leur pression de vapeur saturante est très basse par rapport à celle du fluide frigorigène (Rudnick, 2020). L'huile est donc peu ou pas présente dans la phase vapeur et la fraction molaire en fluide frigorigène est proche de 1 dans cette phase (Figure III. 4a). En conséquence la courbe de rosée est verticale.

A cause de cette asymétrie, les mélanges fluides frigorigènes – huiles de lubrification ont tendance à former des équilibres liquide-liquide (Monsalvo, 2006), (Quiñones-Cisneros et al., 2005). Ces équilibres liquide-liquide peuvent être ininterrompus (Figure III. 4b) ou laisser des zones de miscibilité totale (Figure III. 4c). Ils sont souvent formés à basse température et peuvent disparaître lorsque la température augmente (Figure III. 4d).

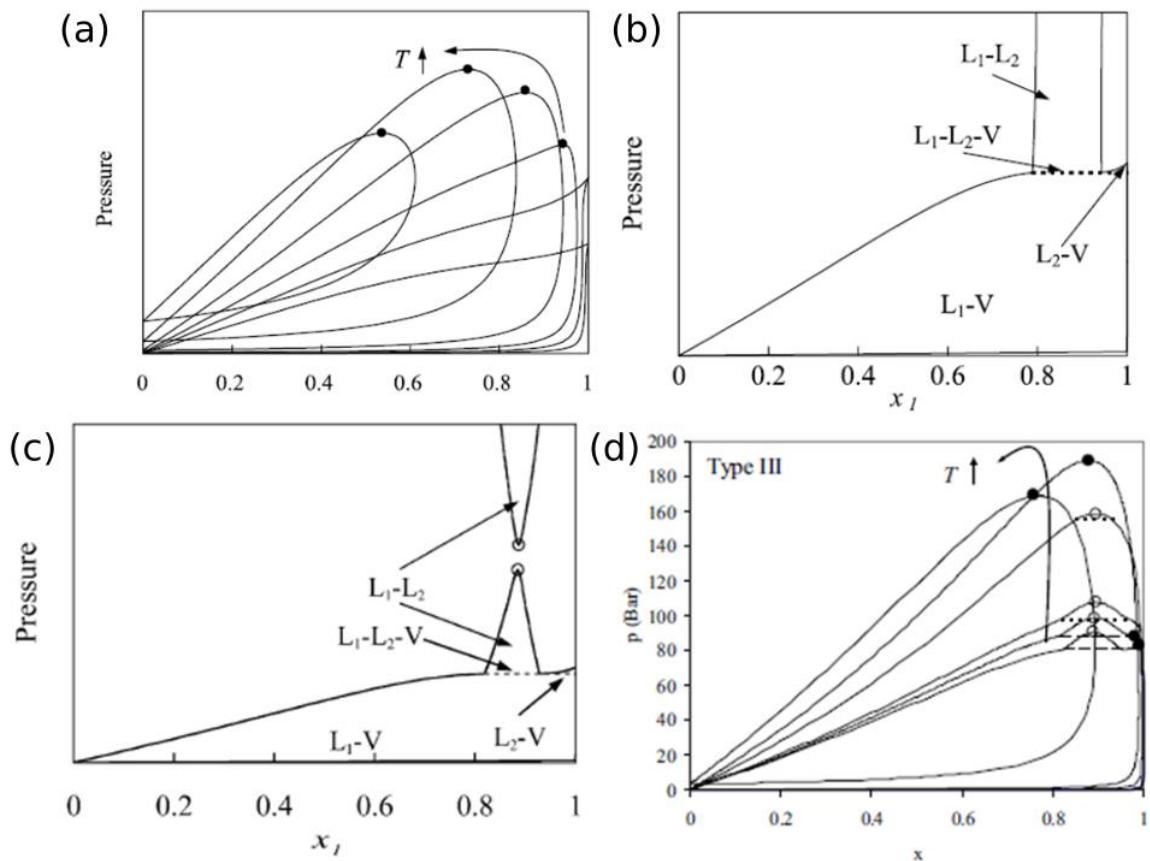


Figure III. 4 : Diagrammes de phases de mélanges fluides frigorigènes – huiles de lubrification. Source : (Quiñones-Cisneros et al., 2005). T : Température, x_I : Composition de fluide frigorigène, L_1-L_2 : équilibre liquide-liquide, L_1-V , L_2-V : équilibre liquide-vapeur, L_1-L_2-V : équilibre liquide-liquide-vapeur.

Pour obtenir ces diagrammes de phases, il est d'abord nécessaire de calculer correctement les propriétés des corps purs, notamment leur pression de vapeur saturante ($x = 0$ et $x = 1$ sur les figures ci-dessus). Si la pression de vapeur saturante des composés purs n'est pas correctement calculée, le diagramme de phase du mélange sera faux. On calcule alors la pression de vapeur saturante des corps purs. Dans la suite de ce travail on suppose que la température critique, la pression critique et le facteur acentrique des fluides étudiés sont connus.

Note : Le facteur acentrique, ω , est une correction apportée aux molécules, rendant compte de leur différence par rapport aux molécules sphériques (Pitzer et al., 1955). Plus le facteur acentrique est petit, plus la molécule est proche de la forme sphérique :

$$\omega = -1.0 - \log_{10} \left(\frac{P^{vap}(T_r = 0.7)}{P_c} \right) \quad \text{III-1}$$

Où P^{vap} est la pression de vapeur saturante calculée à la température $T_r = T/T_c = 0.7$, et T_c et P_c sont respectivement la température et la pression critique du fluide.

a. Corps purs : pression de vapeur saturante

La pression de vapeur saturante d'un corps pur est, par définition, la pression à l'équilibre liquide-vapeur à température fixée. La condition d'équilibre est (Sandler, 2006) :

$$f^L(T, P) = f^V(T, P) \quad \text{III-2}$$

Où f^L est la fugacité de la phase liquide et f^V est la fugacité de la phase vapeur, T la température, P la pression. La fugacité est calculée d'après :

$$\ln\left(\frac{f^*(T, P)}{P}\right) = \frac{1}{RT} \int_{v=\infty}^{v=Z^*RT/P} \left(\frac{RT}{v} - P\right) dv - \ln(Z^*) + (Z^* - 1) \quad \text{III-3}$$

Où $*$ réfère à la phase (liquide ou vapeur), v le volume molaire, R la constante des gaz parfaits et Z est le facteur de compressibilité :

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad \text{III-4}$$

On peut également utiliser le coefficient de fugacité, φ :

$$\varphi(T, P) = \frac{f(T, P)}{P} \quad \text{III-5}$$

La pression étant homogène dans le système, la condition d'équilibre pour les corps purs peut s'exprimer :

$$\varphi^L(T, P) = \varphi^V(T, P) \quad \text{III-6}$$

Puisque nous venons d'introduire une variable supplémentaire, le volume molaire v , il nous faut une équation supplémentaire permettant de lier T , P et v . Cette équation, appelée équation d'état, peut prendre la forme d'une corrélation, d'une équation théorique ou semi-théorique. Nous nous basons sur les travaux de Yokozeki qui a déjà modélisé les mélanges fluide frigorigène-huile de lubrification avec succès (Yokozeki, 1994), (Yokozeki, 2001), (Yokozeki, 2007). L'équation d'état utilisée est une équation d'état cubique, développée par (Soave, 1972), de la forme :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)} \quad \text{III-7}$$

Avec :

$$a(T) = 0.42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T) \quad \text{III-8}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{III-9}$$

Avec R la constante des gaz parfaits, T la température, v le volume molaire, T_c la température critique et P_c la pression critique. La première partie de l'équation III-7 représente les forces répulsives entre molécules, où b est le covolume d'une molécule. La deuxième partie de l'équation représente les forces attractives, avec a le paramètre énergétique. La définition des paramètres a et b est basée sur les propriétés du point critique (Poling et al., 2001) :

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 0 \quad \text{III-10}$$

$$\frac{\partial P^2}{\partial^2 V} = 0 \quad \text{III-11}$$

La fonction $\alpha(T)$ rend compte de la dépendance à la température du paramètre a et permet une meilleure précision dans le calcul de la pression de vapeur saturante. Elle est calculée d'après :

$$\alpha(T) = \sum_{i=0}^3 \beta_i \left(\frac{1}{T_r} - T_r \right)^i, \text{ si } T_r < 1 \quad \text{III-12}$$

$$\alpha(T) = \beta_0 + \beta_1 (e^{2(1-T_r)} - 1), \text{ si } T_r \geq 1 \quad \text{III-13}$$

Où les paramètres β_i sont calculés pour reproduire la courbe de pression de vapeur saturante du composé pur. Cette fonction $\alpha(T)$ est considérée comme un facteur de correction. Par définition, au point critique $\alpha(T) = 1$ (Le Guennec et al., 2016). Pour que le modèle de Yokozeki respecte cette définition, elle a été modifiée par :

$$\alpha(T) = 1 + \sum_{i=1}^3 \beta_i \left(\frac{1}{T_r} - T_r \right)^i, \text{ si } T_r < 1 \quad \text{III-14}$$

$$\alpha(T) = 1 + \beta_1(e^{2(1-T_r)} - 1), \text{ si } T_r \geq 1 \quad \text{III-15}$$

Pour modéliser l'huile de lubrification, Yokozeki annonce que deux paramètres suffisent à représenter les pressions de vapeur et la fonction $\alpha(T)$ se résume à :

$$\alpha(T) = 1 + \beta_1 \left(\frac{1}{T_r} - T_r \right) \quad \text{III-16}$$

Pour calculer la pression de vapeur saturante en fonction de la température, un algorithme itératif est nécessaire. On utilise l'algorithme ci-dessous (Figure III. 7), permettant de calculer la pression de vapeur saturante à température fixée (Sandler, 2006). Alternativement, il pourrait être modifié pour calculer la température de saturation d'un composé pur à pression fixée.

Après avoir fixé la température, une valeur initiale de la pression de vapeur saturante doit être donnée. On utilise la corrélation donnée par Lee et Kesler (Lee and Kesler, 1975) pour calculer cette valeur initiale :

$$\begin{aligned} \ln(P_{vap}) = & 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862 \ln(T_r) + 0.169347 T_r^6 \\ & + \omega \left(15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \ln(T_r) \right. \\ & \left. + 0.43577 T_r^6 \right) + \ln(P_c) \end{aligned} \quad \text{III-17}$$

Où P_{vap} est la pression de vapeur saturante, T_r la température réduite définie par T/T_c , T_c la température critique, ω le facteur acentrique et P_c la pression critique.

L'équation d'état utilisée (III-7) est cubique par rapport au volume. Elle peut s'écrire :

$$v^3 + \left(-\frac{RT}{P} \right) v^2 + \left(a(T) - b^2 - \frac{RTb}{P} \right) v - \frac{ab}{P} = 0 \quad \text{III-18}$$

La figure suivante représente la forme de l'équation III-18 pour différentes températures (Figure III. 5). L'isotherme T_3 est à la température critique du composé. Les isothermes T_4 et T_5 sont tracés pour des températures supérieures à la température critique et les isothermes T_2 et T_1 sont tracés à des températures

inférieures à la température critique. On s'aperçoit que pour des températures supérieures ou égales à la température critique il n'existe qu'une solution (une seule valeur de V) à T et P constants. En revanche, pour des températures inférieures à la température critique, il peut exister plusieurs solutions (Figure III. 6). Toutes les solutions existantes entre le point a et b ne remplissent pas le critère de stabilité mécanique (Sandler, 2006) et sont donc instables. De là on ne rencontre qu'une ou deux solutions stables. Lorsque deux solutions sont rencontrées, la valeur la plus petite du volume molaire (soit la plus haute valeur de masse volumique) correspond à la solution donnant la phase liquide. La valeur la plus haute de volume molaire (et donc la masse volumique la plus petite) correspond à la phase vapeur.

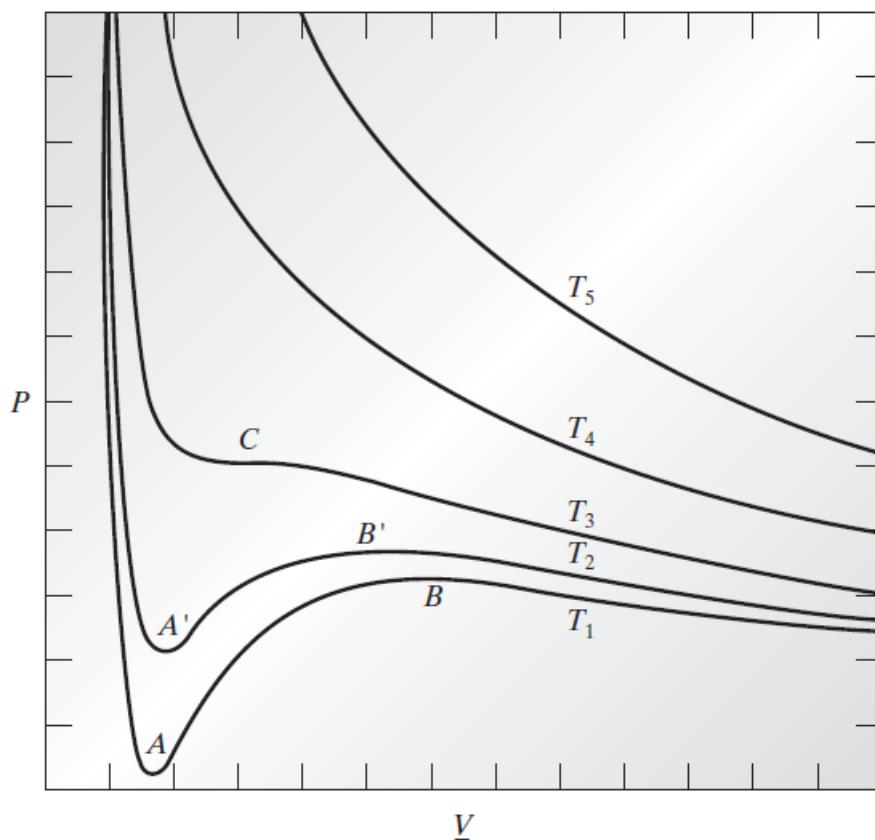


Figure III. 5 : Isothermes d'une équation cubique dans un plan P-v. Source : (Sandler, 2006). P la pression, V le volume molaire, T la température, C le point critique.

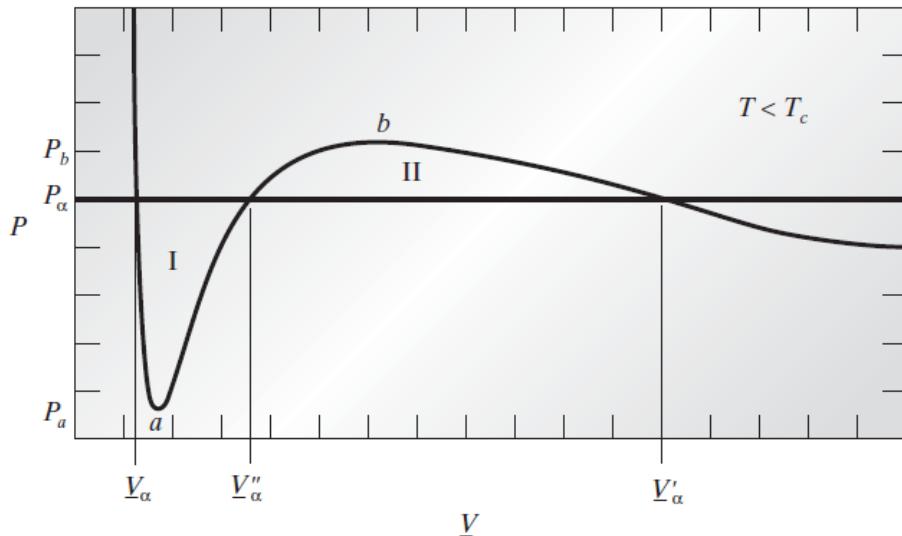


Figure III. 6 : Isotherme d'une équation cubique à température $T < T_c$. Source : (Sandler, 2006).

La résolution de l'équation d'état cubique est faite en utilisant la méthode de Cardan (*Solution of Cubic and Quartic Equations*, 1965), décrite en Annexe E.

Une fois tous les paramètres de l'équation d'état calculés, on peut calculer le coefficient de fugacité de chacune des phases à l'aide d'un algorithme de calcul (Figure III. 7). En combinant l'équation III-3 et III-7, on peut exprimer le coefficient de fugacité par :

$$\ln \varphi^* = \ln \left(\frac{1}{v^* - b} \right) - \frac{a(T) \ln(v + b)}{RTb} - \ln Z^* + (Z^* - 1) \quad \text{III-19}$$

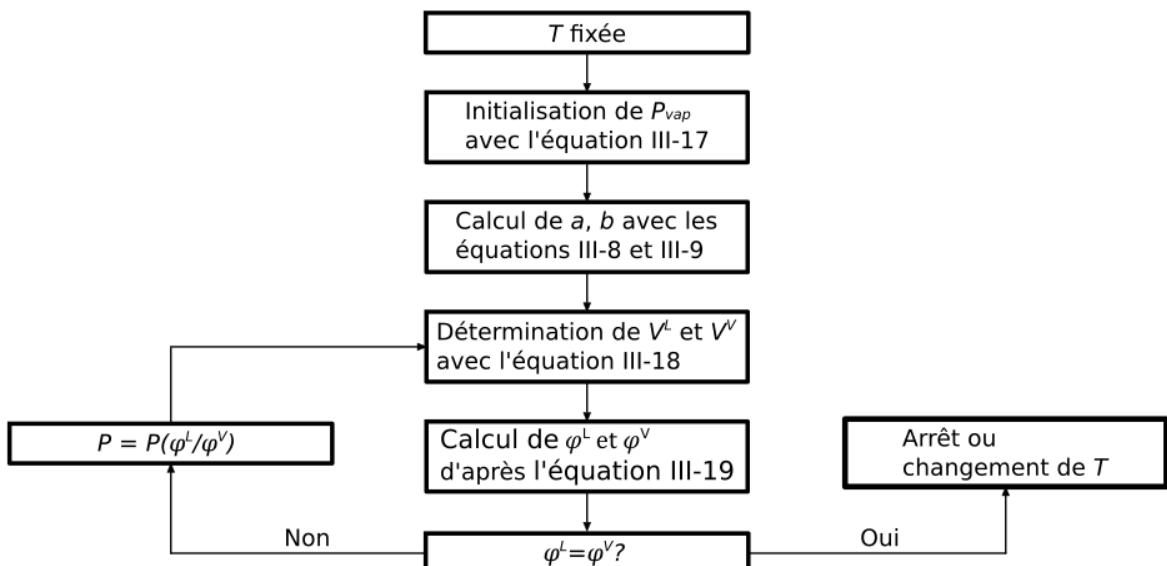


Figure III. 7 : Algorithme itératif de calcul de la pression de vapeur saturante d'un corps pur à température fixée, d'après (Sandler, 2006).

Conclusion. Le modèle décrit dans cette partie permet de calculer la pression de vapeur saturante du fluide frigorigène et de l'huile pure (P_{vap}) à température fixée. Pour l'utiliser, il est nécessaire d'avoir la température et la pression critique du composé (T_c , P_c) ainsi que son facteur acentrique (ω).

Les données des fluides frigorigènes se trouvent dans la littérature. Les données des huiles ne sont généralement pas disponibles. De plus, les huiles sont souvent formées de plusieurs composés et ne sont donc pas réellement des composés purs. Il est cependant plus simple de les considérer comme des composés purs. Yokozeki propose d'utiliser un modèle d'huile universelle, UNIOIL (Yokozeki, 2001). En effet, la différence de température et pression critique et de masse moléculaire est telle qu'il n'est pas nécessaire d'avoir des données moléculaires très précises pour les huiles. Il propose les constantes $T_c = 800$ K, $P_c = 9.50$ bar et $\beta_1 = 1$ et $M = 550$ g.mol⁻¹ commune à toutes les huiles.

Le calcul de la pression de vapeur saturante, mais surtout des paramètres a et b de l'équation cubique, est nécessaire pour pouvoir modéliser la solubilité de mélange.

b. Mélanges : solubilité

Une fois les paramètres des composés purs obtenus (a , b , P_{vap}), on cherche à calculer la composition de la phase liquide \mathbf{x} , à température et pression données.

Note : On nomme \mathbf{x} , le vecteur des compositions molaires liquide x_1, \dots, x_n et \mathbf{y} , le vecteur des compositions molaires vapeur y_1, \dots, y_n .

Les conditions d'équilibre pour un mélange peuvent, comme pour les composés purs, s'exprimer à partir de la fugacité :

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^V(T, P, y_i) \quad \text{III-20}$$

Où x_i est la fraction molaire liquide du composé i , et y_i sa fraction molaire vapeur.

Avec la définition du coefficient de fugacité :

$$\varphi_i = \frac{f_i}{x_i P} \quad \text{III-21}$$

Avec :

$$RT \ln(\varphi_i) = \left(\frac{\partial A^r}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq i} - RT \ln(Z) \quad \text{III-22}$$

Où n_i est le nombre de moles du composé i , Z le coefficient de compressibilité et A^r est l'énergie libre résiduelle d'Helmholtz, exprimés par :

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad \text{III-4}$$

$$A^r = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{nRT}{V} \right) dV \quad \text{III-23}$$

L'introduction de l'équation d'état III-6 donne alors :

$$\begin{aligned} A^r &= - \int_{\infty}^V \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a(T)}{V(V+nb)} - \frac{nRT}{V} \right) dV \\ &= n \left[RT \ln \left(\frac{V}{V-nb} \right) - \frac{a \ln \left(\frac{V+nb}{V} \right)}{b} \right] \end{aligned} \quad \text{III-24}$$

Et :

$$\begin{aligned} \ln(\varphi_i) &= \ln \left(\frac{RT}{P(v-b)} \right) + \frac{\frac{n\partial b}{\partial n_i} + b}{v-b} - \frac{\left(\frac{n\partial a}{\partial n_i} + a \right) \ln \left(\frac{v+b}{v} \right)}{RTb} \\ &\quad - \frac{a}{RTb} \left(\frac{\frac{n\partial b}{\partial n_i} + b}{v+b} \right) + \frac{a}{RTb^2} \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) \left(\frac{n\partial b}{\partial n_i} \right) \end{aligned} \quad \text{III-25}$$

Les règles de mélange permettant de calculer a et b , sont (Yokozeki, 2007):

$$a = \sum_{i,j=1}^N \sqrt{a_i a_j} f_{ij}(T) (1 - k_{ij}) x_i x_j \quad \text{III-26}$$

$$b = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (b_i + b_j) (1 - m_{ij}) (1 - k_{ij}) x_i x_j \quad \text{où } m_{ij} = m_{ji} \text{ et } m_{ii} = 0 \quad \text{III-27}$$

Avec :

$$k_{ij} = \frac{l_{ij} l_{ji} (x_i + x_j)}{l_{ji} x_i + l_{ij} x_j} \quad \text{où } k_{ij} = k_{ji} \text{ et } k_{ii} = 0 \quad \text{III-28}$$

$$f_{ij}(T) = \tau_{0,ij} + \frac{\tau_{1,ij}}{T} + \tau_{2,ij}T \quad \text{où } f_{ij} = f_{ji} \text{ et } f_{ii} = 1 \quad \text{III-29}$$

On fournit aussi les dérivées par rapport au nombre de mole, n_i :

$$\frac{\partial n a}{\partial n_i} = \frac{n \partial a}{\partial n_i} + a = \left[2 \sum_{j=1}^N \sqrt{a_i a_j} f_{ij} x_j \left(1 - k_{ij} - \frac{\partial k_{ij}}{\partial n_i} x_i \right) \right] - a \quad \text{III-30}$$

$$\frac{\partial n b}{\partial n_i} = \frac{n \partial b}{\partial n_i} + b = \left[\sum_{j=1}^N (b_i + b_j) (1 - m_{ij}) x_j \left(1 - k_{ij} - \frac{\partial k_{ij}}{\partial n_i} x_i \right) \right] - b \quad \text{III-31}$$

$$\frac{\partial k_{ij}}{\partial n_i} = \frac{l_{ij} l_{ji} (l_{ij} - l_{ji}) x_j}{(l_{ji} x_i + l_{ij} x_j)^2} - b \quad \text{III-32}$$

On a jusqu'à 6 paramètres d'interactions binaires : m_{ij} , l_{ij} , l_{ji} , $t_{0,ij}$, $t_{1,ij}$, $t_{2,ij}$ pour chaque binaire. L'approche de Yokozeki se distingue par sa prise en compte de la différence de taille des molécules concernées. Le terme symétrique $x_i x_j$ que l'on retrouve dans les règles de mélange classiques est un facteur statistique pondéré du nombre possible d'interactions entre les espèces i et j . Ce terme est obtenu en faisant l'hypothèse d'un mélange aléatoire impliquant deux espèces chimiques de tailles similaires. Prenons l'exemple d'un mélange composé d'espèces chimiques i et j , de tailles moléculaires très différentes (comme c'est le cas pour les mélanges de fluide frigorigènes – huiles de lubrification). Le nombre d'interactions entre i et j dépend du cas de figure. Il existe moins d'interactions si la molécule i est entourée de j , que si la molécule j est entourée de i (Figure III. 8). Ceci n'est pas dû aux potentiels d'interaction entre i et j mais simplement à un effet géométrique (entropique). Une représentation quadratique et symétrique n'est donc théoriquement pas possible. Afin de justifier une règle quadratique obtenue avec l'hypothèse d'un mélange aléatoire, une remise à l'échelle des tailles moléculaires est nécessaire. Cela se traduit par une normalisation de la fraction molaire, détaillée dans le papier de Yokozeki (Yokozeki, 2001). Cette normalisation est déjà prise en compte dans les équations III-26 et III-27.

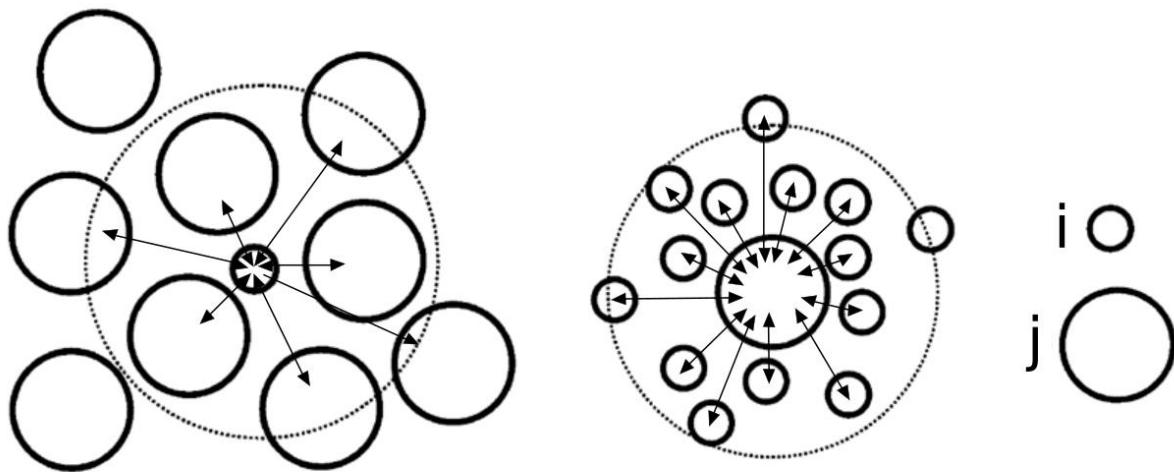


Figure III. 8 : Exemple de mélange de deux espèces moléculaires I et j de tailles différentes.

i. Formalisation de l'équilibre liquide-vapeur

L'équilibre liquide-vapeur d'un mélange peut être représenté par l'opération unitaire de flash (Figure III. 9). Ce procédé correspond à la vaporisation partielle d'un mélange liquide ou la condensation partielle d'un mélange vapeur. Les deux phases résultantes, liquide et vapeur, sont à l'équilibre. Soit une mole de mélange (F) séparée en une phase liquide (L) et une phase vapeur (V). Le bilan matière global et sur le composé *i* sont :

$$F = L + V \quad \text{III-33}$$

$$z_i F = x_i L + y_i V \quad \text{III-34}$$

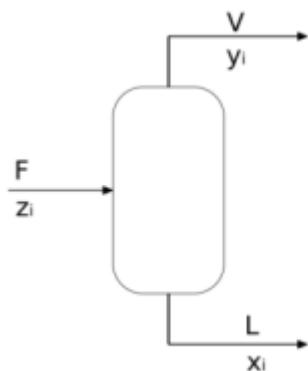


Figure III. 9 : Schéma de principe d'un procédé de flash isotherme. F : quantité de matière dans le mélange initial, V : quantité de matière dans la phase vapeur, L : quantité de matière dans la phase liquide, x_i : fraction molaire du composé *i* dans la phase liquide, y_i : fraction molaire du composé *i* dans la vapeur.

On introduit β , le taux de vaporisation défini par :

$$\beta = \frac{V}{F} \quad \text{III-35}$$

En combinant les équations III-33, III-34 et III-35 on obtient :

$$z_i = x_i(1 - \beta) + y_i\beta \quad \text{III-36}$$

On pose la définition du coefficient de partage du composé i :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad \text{III-37}$$

On dispose aussi du bilan de matière sur chaque phase. La somme des fractions molaires de chaque phase doit être égale à 1 :

$$\sum_i^N x_i = 1 \quad \text{III-38}$$

$$\sum_i^N y_i = 1 \quad \text{III-39}$$

En 1952, Rachford et Rice proposent de combiner ces deux équations en une équation de fermeture (Rachford and Rice, 1952) :

$$F = \sum_i^N (y_i - x_i) = 0 \quad \text{III-40}$$

En combinant les équations III-36 et III-37 on obtient :

$$z_i = x_i(1 + \beta(K_i - 1)) \quad \text{III-41}$$

D'où :

$$x_i = \frac{z_i}{(1 + \beta(K_i - 1))} \quad \text{III-42}$$

Et comme $y_i = K_i x_i$:

$$y_i = \frac{K_i z_i}{(1 + \beta(K_i - 1))} \quad \text{III-43}$$

La combinaison des équations III-40, III-42 et III-43 donne :

$$F = \sum_i^N (y_i - x_i) = \sum_i^N \frac{z_i(K_i - 1)}{(1 + \beta(K_i - 1))} = 0 \quad \text{III-44}$$

A partir des équations ci-dessus, il existe plusieurs algorithmes permettant de calculer les diagrammes de phases, selon les variables fixées et celles à calculer. Nous présenterons l'algorithme de flash (T, P fixées, calcul de x et y) et l'algorithme de pression de bulle (T et x fixées, calcul de P et y).

ii. Algorithme de flash

L'algorithme de flash (Figure III. 11) consiste à calculer la composition de la phase liquide x et de la phase vapeur y , en fixant la température et la pression. Le principe est le suivant :

- On fixe la température et la pression et la composition molaire globale z .
- On calcule une approximation des coefficients de partage K_i .
- On calcule les compositions des phases liquide et vapeur.
- On vérifie l'égalité des fugacités de chaque composé dans chaque phase (équation III-20).

La première approximation des coefficients d'équilibre, K_i est calculée d'après la formule de Wilson (Sandler, 2006):

$$\ln(K_i) = \ln\left(\frac{P_{c,i}}{P}\right) + 5.373(1 + \omega_i)\left(1 - \frac{T_{c,i}}{T}\right) \quad \text{III-45}$$

Où $P_{c,i}$ est la pression critique du composé i , $T_{c,i}$ la température critique du composé i , et ω_i le facteur acentrique du composé i .

La fraction vaporisée, β , et les compositions des phases liquide, x , et vapeur, y , sont calculées d'après la formule de Rachford-Rice (équation III-44) avec l'algorithme

associé (Figure III. 10), pour T , P et K_i fixés. La résolution est basée sur la méthode de Newton (Michelsen, 2004) avec :

$$\frac{\partial F(\beta)}{\partial \beta} = - \sum_i^N \left(\frac{K_i - 1}{1 + \beta(K_i - 1)} \right)^2 z_i \quad \text{III-46}$$

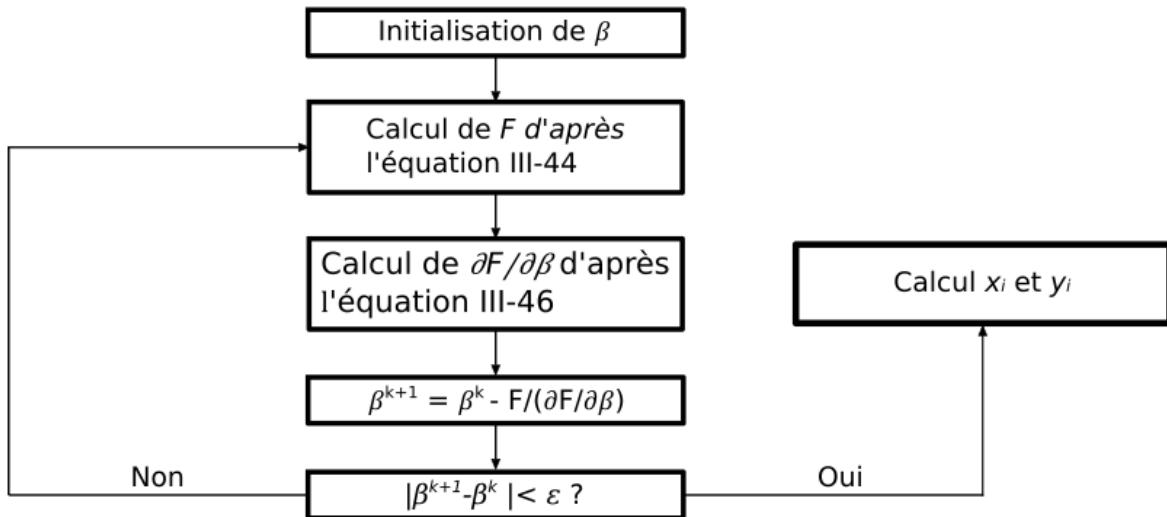


Figure III. 10 : Méthode de Newton pour résoudre l'équation de Rachford-Rice. $\varepsilon = 1E-6$.

Le volume de la phase liquide est déterminé à partir de l'équation III-18 et les paramètres a et b (équations III-26 et III-27), calculés avec la composition de la phase liquide \mathbf{x} . Le volume de la phase vapeur est déterminé de la même manière avec la composition de la phase vapeur \mathbf{y} . Ensuite les coefficients de fugacité sont calculés et à partir d'eux, les coefficients d'équilibre K_i . On s'arrête quand le critère d'arrêt est rempli.

Pour tracer un diagramme de phase à température fixe à l'aide d'un algorithme de flash, il faudra fixer différentes pressions à différentes fractions molaires z_i .

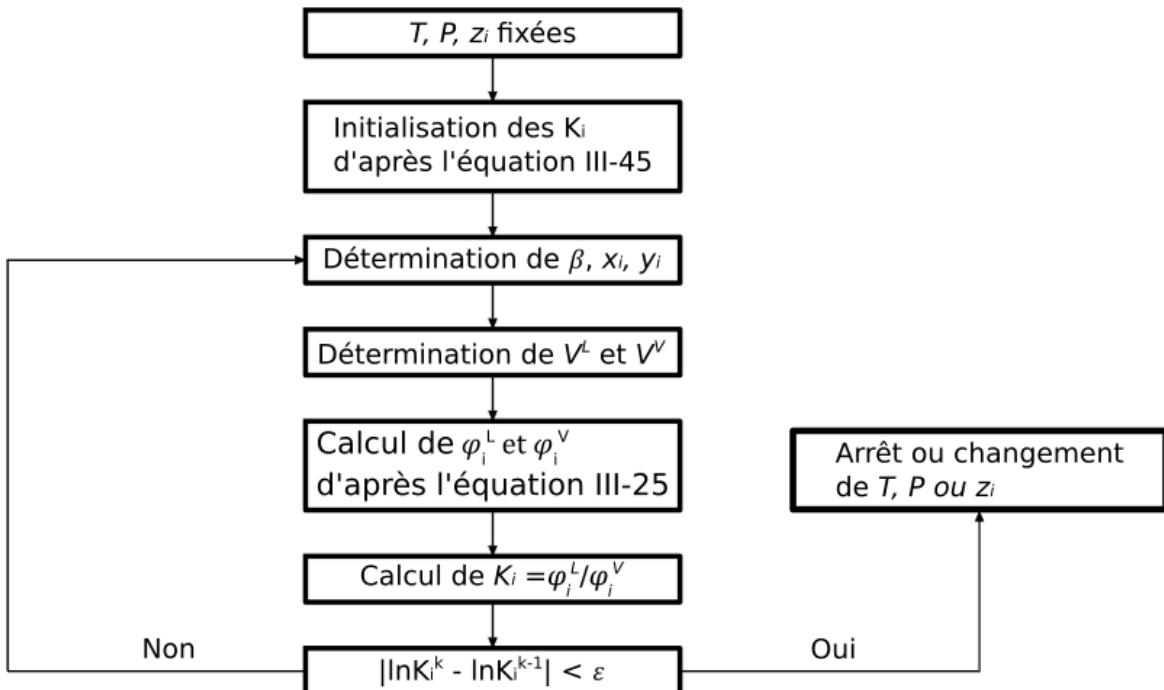


Figure III. 11 : Algorithme de flash isotherme. Où l'exposant k indique l'itération en cours, $\varepsilon = 1E-6$.

iii. Algorithme de pression de bulle

L'algorithme de pression de bulle (Figure III. 12) consiste à calculer la pression de bulle et la composition de la phase vapeur, en fixant la température et la composition de la phase liquide. Dans la suite, on nommera le vecteur \mathbf{x} comme la somme des fractions molaires x_i . Le principe est le suivant :

- On fixe la température T et la composition de la phase liquide \mathbf{x} .
- On calcule une approximation de la pression de bulle, P_{bulle} et de la composition de la phase vapeur \mathbf{y} .
- On vérifie l'égalité des fugacités de chaque composé dans chaque phase (équation III-20) et l'unicité des fractions molaires de la phase vapeur (équation III-39).

Lors de cette dernière étape, si l'une ou l'autre de ces conditions n'est pas respectée, de nouvelles valeurs de la pression de bulle ou de la composition de la phase vapeur sont calculées.

Pour calculer une approximation de la pression de bulle, on peut supposer que le mélange est idéal et qu'il suit la loi de Raoult (Vidal, 1997) :

$$P_{bulle} = \sum_{i=1}^N x_i P_i^{sat}(T) \quad \text{III-47}$$

Où $P_{i\text{sat}}$ est la pression de vapeur saturante du composé pur à la température T .

Pour calculer les premières valeurs des fractions molaires de la phase vapeur, on utilise la définition de la constante d'équilibre (équation III-37) avec la valeur calculée par l'équation de Wilson (équation III-45).

Pour tracer un diagramme de phase dans le plan $P-xy$, il est nécessaire d'utiliser l'algorithme de pression de bulle pour des compositions allant de 0 à 1 (à $x = 0$ et $x = 1$, on obtient la pression de vapeur saturante du composé à la température fixée).

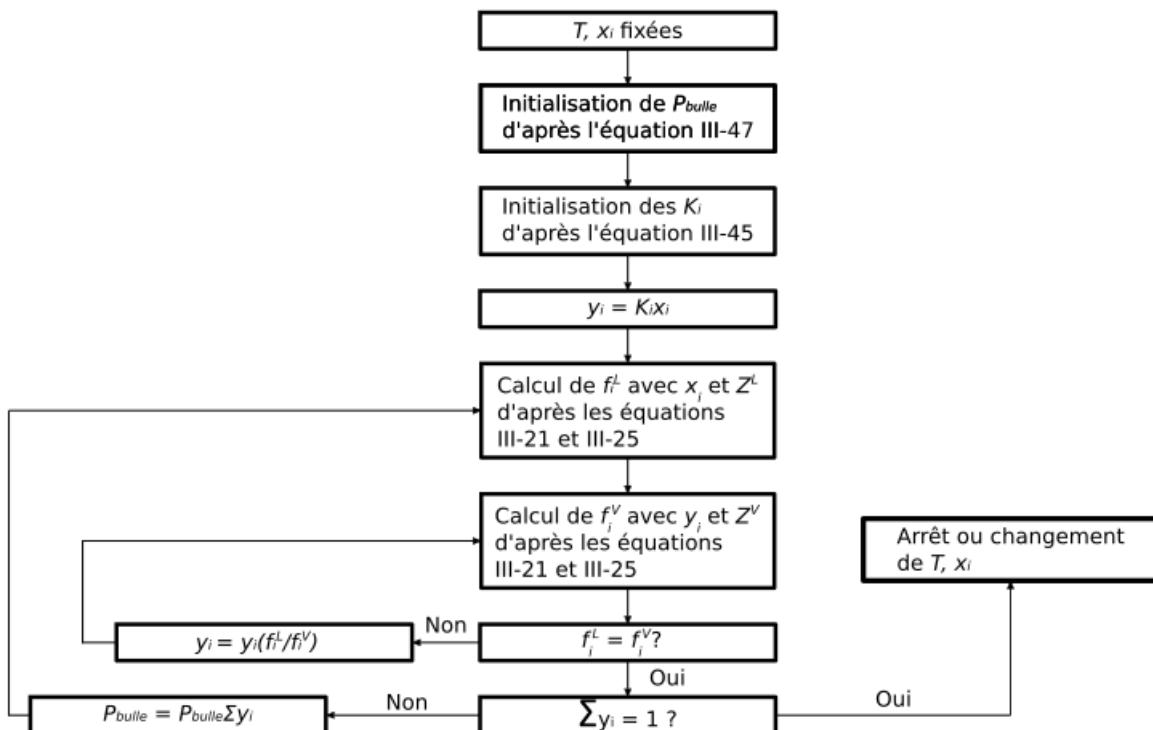


Figure III. 12 : Algorithme de calcul de pression de bulle, d'après (Sandler, 2006).

Conclusion. Pour tracer le diagramme $P-T$ (partie basse du diagramme de Daniel) à partir des diagrammes $P-x$, y , il suffit de répéter les calculs faits avec l'algorithme de pression de bulle ou de flash en changeant la température. Pour obtenir des courbes de composition (5, 10, 20%) le plus simple est de se servir de l'algorithme de pression de bulle.

La suite consiste à se servir des données T , P et x_i pour calculer la viscosité cinématique du mélange à l'équilibre.

3. Modélisation de la viscosité cinématique

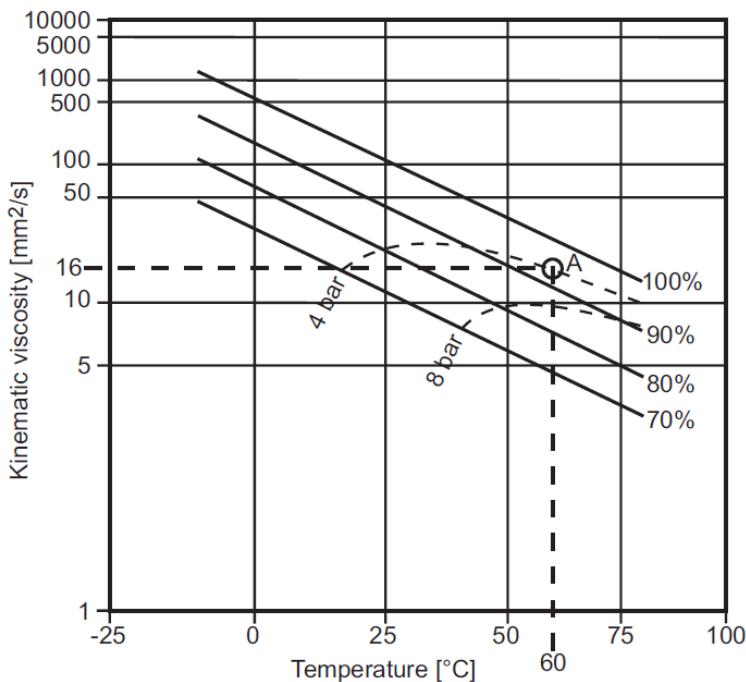


Figure III. 13 : Partie haute d'un diagramme de Daniel. Source : (Mang and Dresel, 2007).

La partie supérieure d'un diagramme de Daniel (Figure III. 13) représente la viscosité cinématique de la phase liquide du mélange fluide frigorigène-huile de lubrification, à l'équilibre. Pour tracer cette partie, il faut calculer la viscosité cinématique de la phase liquide du mélange aux conditions d'équilibre T , P , x_i , déterminées lors du calcul de la solubilité.

La viscosité cinématique est le rapport de la viscosité dynamique d'un composé pur à sa masse volumique :

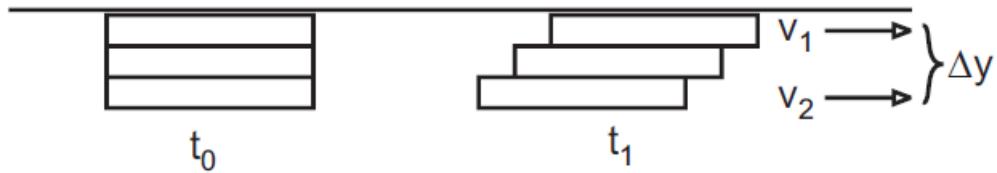
$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = \eta V \quad \text{III-48}$$

Avec ν , la viscosité cinématique en $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, η la viscosité dynamique en $\text{Pa}\cdot\text{s}$, ρ la masse volumique en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et V le volume massique en $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$. La viscosité cinématique est le plus souvent exprimée en centistokes ($1 \text{ cSt} = 1 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

La viscosité dynamique est l'expression de la friction interne d'un fluide soumis à une force extérieure. On peut représenter un liquide comme composé de plusieurs couches moléculaires superposées (Figure III. 14).

Shear stress

$$\longrightarrow \tau \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]; \text{Pa}$$



$$\frac{v_1 - v_2}{\Delta y} ; \frac{dv}{dy} = S \text{ Shear rate}$$

$$\tau \sim S ; \tau = \eta \cdot S$$

Figure III. 14 : Représentation d'un liquide sous forme de couches moléculaires parallèles. Source : (Mang and Dresel, 2007).

a. Cas des fluides newtoniens

Si une contrainte de cisaillement, τ , est appliquée à la surface de ce liquide, la première couche se déplace avec une vitesse v_1 . La friction interne diminue la vitesse propagée aux couches inférieures et crée un gradient de vitesse. La différence de vitesse rapportée à la distance séparant les couches de liquide est appelé taux de cisaillement, S :

$$S = \frac{dv}{dy} \quad \text{III-49}$$

Avec S le taux de cisaillement en s^{-1} , dv la variation de vitesse en m.s^{-1} et dy la distance entre les couches de liquide en m. La loi de Newton définit la relation de proportionnalité entre la force de cisaillement et le taux de cisaillement (Newton et al., 1962). Ce coefficient de proportionnalité est appelé viscosité dynamique :

$$\tau = \eta S \quad \text{III-50}$$

Les liquides qui suivent cette loi sont appelés des fluides Newtoniens. Ils possèdent une viscosité dynamique indépendante du taux de cisaillement à température et pression constantes. Ils sont opposés aux fluides non-Newtoniens dont l'équation de comportement ne suit pas l'équation III-50 (Figure III. 15). Dans ce travail on suppose que les fluides étudiés sont Newtoniens.

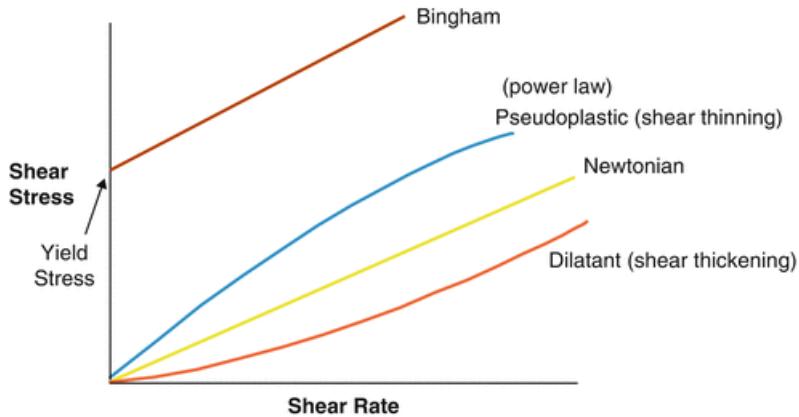


Figure III. 15 : Exemples de comportement Newtonien et non-Newtoniens. Source : (Wang and Chung, 2013).

Pour calculer la viscosité cinématique de la phase liquide d'un mélange, aucune théorie ne semble faire consensus (Viswanath et al., 2007), (Poling et al., 2001). On peut notamment les séparer en quatre catégories :

- Les théories des trous, où le liquide est considéré comme un réseau de molécules contenant quelques trous. Le passage des molécules dans ces trous, sous l'effet d'un taux de cisaillement, provoque l'écoulement visqueux.
- Les théories de vibration considèrent que les vibrations des molécules provoquent un transfert d'énergie cinétique dans le liquide.
- Les théories des phonons considèrent que c'est la vibration du réseau de molécules tout entier qui provoque le transfert d'énergie cinétique.
- Les théories de relaxation considèrent que l'écoulement visqueux est semblable à la déformation élastique des solides.

La théorie des trous la plus utilisée est celle décrite par Eyring et ses collègues (Glasstone et al., 1941). Elle retient particulièrement notre attention car elle est basée sur le calcul d'une énergie d'activation liée aux interactions moléculaires responsables de la non-idealité du mélange fluide frigorigène – huile de lubrification. Nous verrons plus loin que cette énergie peut être reliée à l'enthalpie libre de Gibbs d'excès, qui est facilement accessible avec une équation d'état cubique (utilisée pour le calcul de solubilité mutuelle).

Théorie des trous. Le mouvement d'un liquide est décrit par le déplacement des molécules passant d'un état d'équilibre mécanique à un autre. L'enchainement successif des déplacements des molécules donne le déplacement de la couche liquide. Pour qu'une molécule se déplace, un emplacement vacant doit être disponible (Figure III. 16). La création d'un tel emplacement est liée à l'énergie nécessaire pour

repousser les autres molécules. L'équation générale qui lie la viscosité dynamique à l'énergie nécessaire pour mettre en mouvement le liquide est :

$$\eta = \frac{N_a \hbar}{V} e^{\left(\frac{\Delta G^\#}{RT}\right)} \quad \text{III-51}$$

Où N_a est le nombre d'Avogadro, \hbar est la constante de Planck, R la constante des gaz parfaits, V le volume molaire liquide et T la température. $\Delta G^\#$ est l'énergie nécessaire pour mettre en mouvement le liquide.

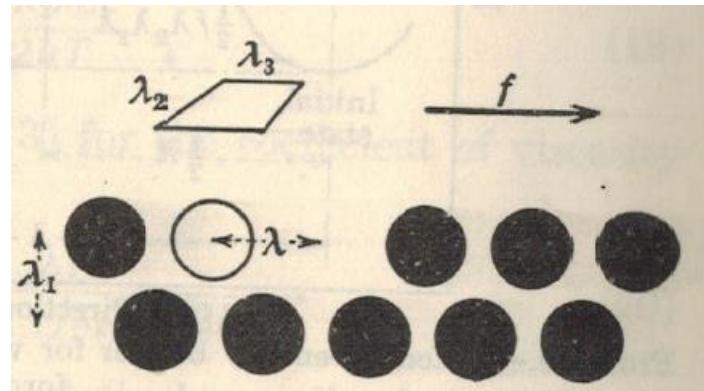


Figure III. 16 : Représentation d'un liquide. Source : (Glasstone et al., 1941).

En exprimant cette énergie par une combinaison d'énergie idéale et d'énergie d'excès on obtient :

$$\Delta G^\# = \Delta G^{\#ID} + \Delta G^{\#E} \quad \text{III-52}$$

$$\eta V = N_a \hbar e^{\left(\frac{\Delta G^{\#ID} + \Delta G^{\#E}}{RT}\right)} \quad \text{III-53}$$

$$\eta V = N_a \hbar e^{\left(\frac{\Delta G^{\#ID}}{RT}\right)} e^{\left(\frac{\Delta G^{\#E}}{RT}\right)} \quad \text{III-54}$$

$$\eta V = (\eta V)^{ID} e^{\left(\frac{\Delta G^{\#E}}{RT}\right)} \quad \text{III-55}$$

On commence par calculer la viscosité cinématique des composés purs avant de calculer la viscosité cinématique des mélanges.

b. Corps purs

i. Huile de lubrification

Pour calculer la viscosité dynamique et la masse volumique des huiles de lubrification il nous faut rappeler les hypothèses émises jusqu'ici :

- Il s'agit de corps purs.
- Elles sont considérées comme des fluides newtoniens.

On rappelle l'hypothèse émise au chapitre I selon laquelle la viscosité dynamique des huiles est indépendante de la pression. Il est admis que la relation représentant l'augmentation de la viscosité dynamique avec la pression est (Fresco et al., 1969) :

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) = \alpha P \quad \text{III-56}$$

Où η est la viscosité dynamique à la pression P , η_0 est la viscosité dynamique à 1 atmosphère et α est le coefficient Viscosité-Pression.

Cependant, pour des pressions inférieures à 100 MPa, la pression n'a qu'une influence négligeable sur la viscosité dynamique des huiles (Figure III. 17). De même, la masse volumique des liquides n'évolue que très peu avec la pression lorsqu'elle est inférieure à 100 MPa (Fandiño et al., 2007). La pression maximale de travail dans cette thèse étant de 6 MPa, il est raisonnable de formuler cette hypothèse.

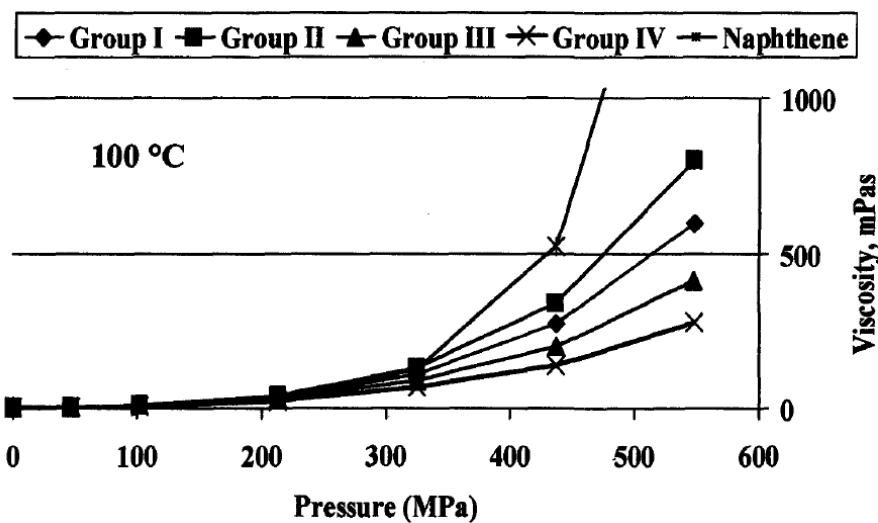


Figure III. 17 : Évolution de la viscosité dynamique en fonction de la pression. Source : (Totten et al., 2003).

Il existe plusieurs corrélations et modèles permettant de calculer la viscosité dynamique et/ou cinématique en fonction de la température.

1. Modèle d'Andrade

La viscosité dynamique des huiles de lubrification décroît exponentiellement avec la température (Figure III. 18). Cela conduit Andrade à formuler une corrélation

linéaire entre le logarithme de la viscosité dynamique et l'inverse de la température (Andrade, 1930).

$$\ln(\eta) = A + \frac{B}{T} \quad \text{III-57}$$

Où η est la viscosité dynamique en mPa.s et T est la température en K.

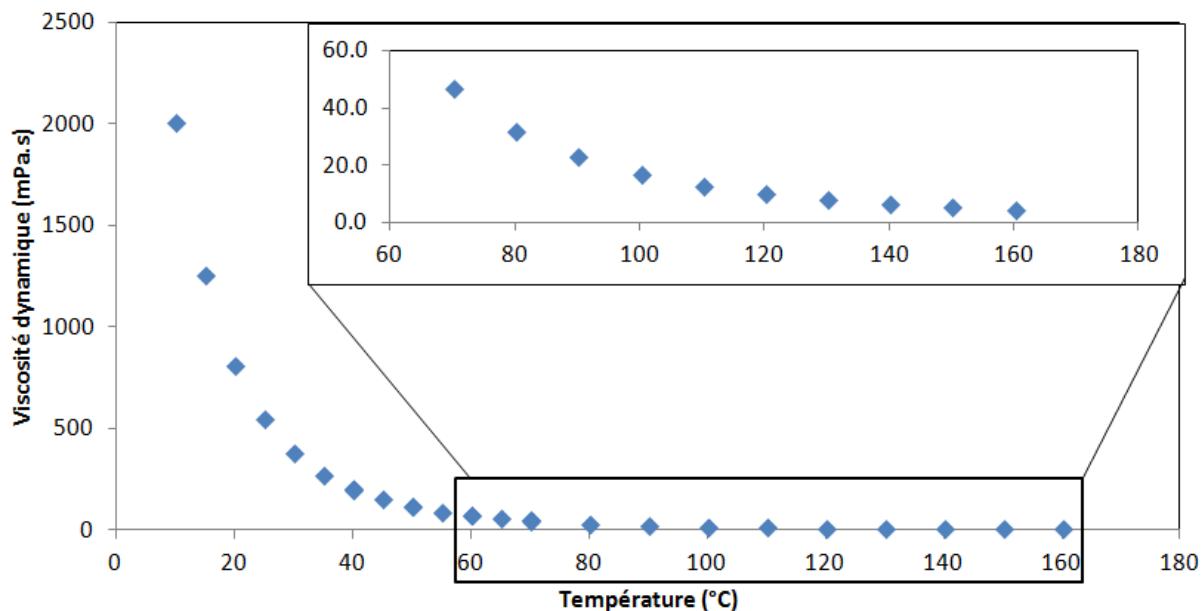


Figure III. 18 : Viscosité dynamique d'une huile POE en fonction de la température.

Cependant, il apparaît que la représentation proposée par Andrade est correcte pour certains domaines de température seulement. La linéarité de l'équation d'Andrade n'est correcte que sur une plage de température restreinte (Figure III. 19). Pour corrélérer la viscosité dynamique en fonction de la température sur la plage de température qui nous intéresse ($40^\circ\text{C} < T < 160^\circ\text{C}$), on peut alors ajouter un terme pour corriger l'équation d'Andrade (Totten et al., 2003). La corrélation donne alors :

$$\ln(\eta) = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C \quad \text{III-58}$$

Avec A , B et C les paramètres du modèle à déterminer à partir de données expérimentales.

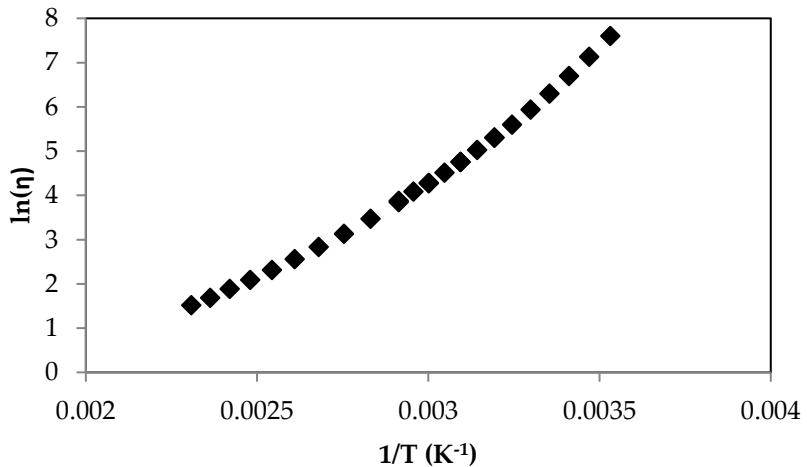


Figure III. 19 : Représentation du logarithme de la viscosité dynamique d'une huile POE en fonction de l'inverse de la température.

2. Modèle d'Ubbelohde-Walther

Une autre possibilité est d'utiliser l'équation d'Ubbelohde-Walther, qui corrèle le double logarithme de la viscosité cinétique au logarithme de la température (Seeton, 2006) :

$$\ln(\ln(\nu + C)) = A + B \ln(T) \quad \text{III-59}$$

Avec ν , la viscosité cinétique en mm^2/s , et T la température en K, A et B les paramètres du modèle à déterminer d'après des données expérimentales.

Cette équation est composée de trois paramètres à ajuster sur les données expérimentales. Le paramètre C est traditionnellement égal à 0.7 pour les huiles de lubrification (Sánchez-Rubio et al., 2006). L'équation n'est plus composée que de deux paramètres ce qui permet de déterminer les coefficients A et B avec deux mesures. Les viscosités cinétiques à 40 et à 100°C, souvent fournies par le fabricant d'huile, permettent par exemple de déterminer A et B. L'équation d'Ubbelohde-Walther est valable pour toutes les températures qui nous intéressent (Figure III. 20).

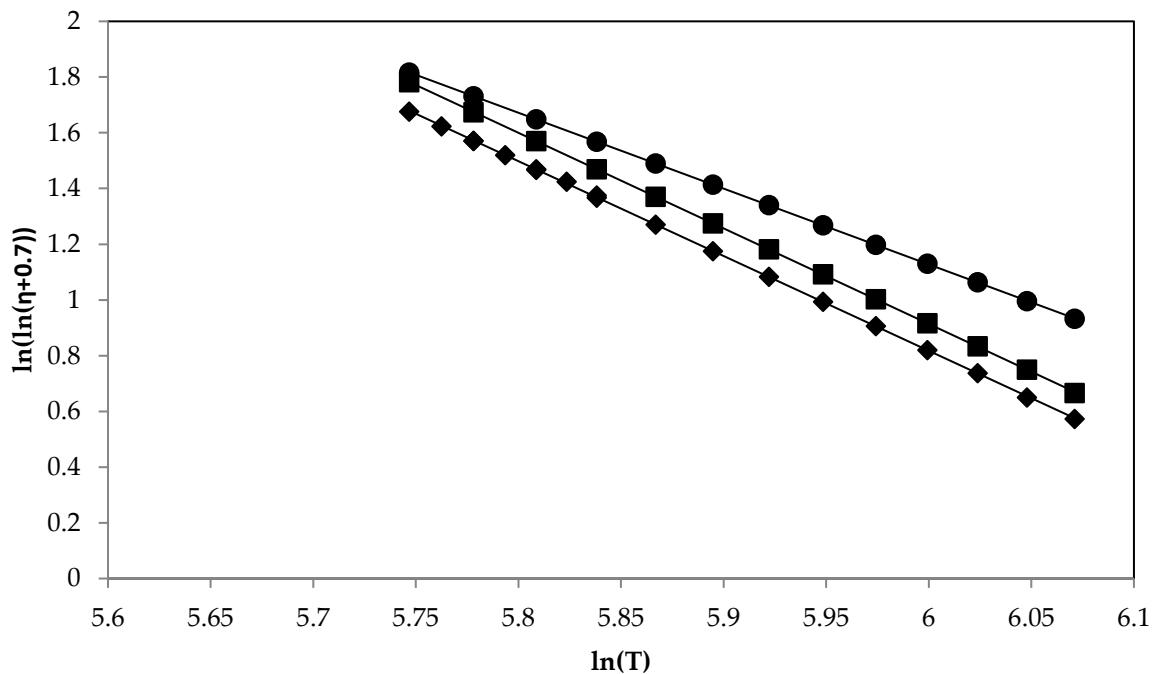


Figure III. 20 : Représentation de la viscosité dynamique en fonction de la température par l'équation d'Ubbelohde-Walther de trois huiles POE. ● : huile POE A, ■ : huile POE B, ◆ : huile POE C.

3. Masse volumique

La masse volumique des huiles varie linéairement avec la température (Figure III. 21). Une corrélation linéaire suffit à calculer la masse volumique des huiles de lubrification :

$$\rho(T) = AT + B \quad \text{III-60}$$

Où A et B sont des constantes propres à chaque huile. Les mesures effectuées à l'aide d'un densimètre à tube vibrant ont permis de corrélérer et d'extrapoler les données de masse volumique des huiles étudiées pour des températures comprises entre 5 et 150°C.

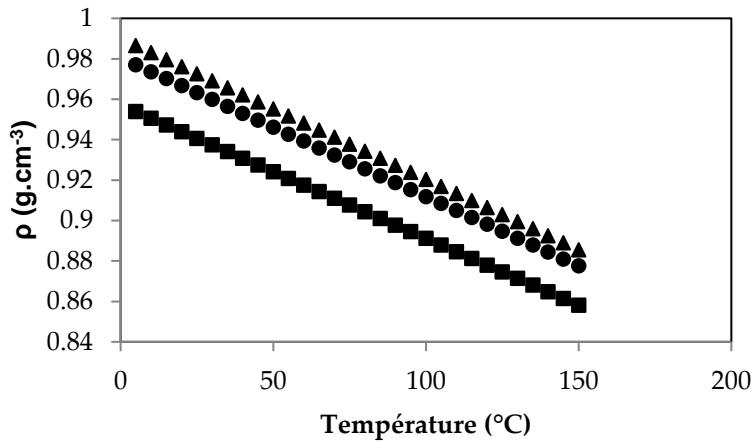


Figure III. 21 : Mesures de masse volumique de trois huiles de lubrification en fonction de la température. ● : huile POE A, ■ : huile POE B, ◆ : huile POE C. $u(\rho, k=2) = 0.0003 \text{ g.cm}^{-3}$.

Conclusion. Dans ce travail, on utilisera l'équation d'Ubbelohde-Walther pour calculer la viscosité cinématique des huiles de lubrification. Nous disposons de suffisamment de données pour calculer les paramètres A et B du modèle pour toutes les huiles utilisées. Puisque l'équation d'Ubbelohde-Walther permet de calculer la viscosité cinématique en fonction de la température, nous n'avons plus besoin de calculer la masse volumique des huiles. On s'intéresse maintenant au fluide frigorigène pur.

ii. Fluides frigorigènes

1. Cas général : Modèle de TRAPP

Lorsqu'aucune corrélation n'est disponible dans la littérature, pour un fluide frigorigène donné, il est possible d'estimer la viscosité dynamique à partir du modèle de TRAPP (Ely and Hanley, 1981). Il est basé sur le principe des états correspondants comme énoncé par van der Waals :

"Substances behave alike at the same reduced states. Substances at same reduced states are at corresponding states."

Les propriétés réduites citées sont définies telles que :

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad \text{III-61}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{III-62}$$

$$v_r = \frac{v}{v_c}$$

III-63

Elles permettent de comparer les composés entre eux sur la base d'un « écart à la criticalité ». Le principe des états correspondants énonce que tous les gaz ont un comportement identique aux mêmes conditions réduites. Ainsi, deux fluides aux mêmes conditions T_r et P_r possèdent les mêmes propriétés réduites v_r , ρ_r , η_r , etc. En utilisant un fluide de référence, dont les propriétés sont connues, on peut calculer les propriétés correspondantes du fluide d'intérêt. On peut alors calculer la viscosité d'un fluide à partir de sa viscosité réduite (équation III-64) et de la viscosité réduite d'un fluide de référence (équation III-65) :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_c^*} \quad \text{III-64}$$

$$\eta_{r,i}(T_r, P_r) = \eta_{r,0}(T_r, P_r) \quad \text{III-65}$$

Où $\eta_{r,i}$ est la viscosité dynamique du fluide d'intérêt, $\eta_{r,0}$, celle du fluide de référence et T_r , P_r les mêmes température et pression réduites. La viscosité réduite est exprimée par :

Avec η_c^* est la viscosité dynamique évaluée au point critique. D'après la théorie cinétique appliquée aux gaz dilués (Poling et al., 2001) :

$$\eta^* = C \frac{T^{1/2} M^{1/2}}{\sigma^2} \quad \text{III-66}$$

Où T est la température, M la masse molaire moléculaire, C une constante et σ le diamètre moléculaire exprimé par :

$$\sigma = \sqrt[3]{\frac{1}{\rho N_a}} \quad \text{III-67}$$

Avec ρ la concentration molaire et N_a le nombre d'Avogadro. En combinant les équations III-64, III-66 et III-67 on obtient :

$$\eta_r = \frac{\eta}{C T_c^{1/2} M^{1/2} \rho_c^{2/3} N_a^{2/3}} \quad \text{III-68}$$

En combinant l'équation III-68 et III-65 on a :

$$\frac{\eta_i}{CT_{c,i}^{1/2} M_i^{1/2} \rho_{c,i}^{2/3} N_a^{2/3}} = \frac{\eta_0}{CT_{c,0}^{1/2} M_0^{1/2} \rho_{c,0}^{2/3} N_a^{2/3}} \quad \text{III-69}$$

Où l'indice 0 représente le fluide de référence. Enfin :

$$\eta_i = \eta_0(T_0) \left(\frac{T_{c,i}}{T_{c,0}} \right)^{1/2} \left(\frac{M_i}{M_0} \right)^{1/2} \left(\frac{\rho_{c,i}}{\rho_{c,0}} \right)^{2/3} \quad \text{III-70}$$

Le calcul de la viscosité dynamique d'un fluide demande la connaissance des propriétés moléculaires du fluide et de celles d'un fluide de référence. Il faut calculer la viscosité dynamique du fluide de référence à une température dite « conformelle », ce qui permet d'obtenir le même état réduit pour les deux fluides. En effet comme :

$$\eta_i(T_{r,i}) = \eta_0(T_{r,0}) \quad \text{III-71}$$

Où :

$$T_{r,i} = T_{r,0} \quad \text{III-72}$$

Et :

$$\frac{T_i}{T_{c,i}} = \frac{T_0}{T_{c,0}} \quad \text{III-73}$$

Alors la viscosité dynamique du fluide de référence doit être évaluée à :

$$T_0 = T_i \frac{T_{c,0}}{T_{c,i}} \quad \text{III-74}$$

Cette approche, dérivée de la théorie cinétique des gaz, est applicable aux fluides peu denses, dont les molécules sont assez éloignées les unes des autres. Dans le cas des gaz denses et des liquides, les molécules sont trop proches les unes des autres et il est nécessaire d'ajouter une correction sous la forme d'un terme résiduel (Klein et al., 1997) :

$$\eta = \eta^* + \Delta\eta$$

III-75

La viscosité dynamique est décomposée en un terme de viscosité du gaz dilué (η^*) et un terme de viscosité résiduelle ($\Delta\eta$). En appliquant le principe des états correspondants au terme résiduel, comme nous l'avons fait pour l'équation III-70, on obtient :

$$\Delta\eta_i = \Delta\eta_0(T_0, \rho_0) \left(\frac{T_{c,i}}{T_{c,0}} \right)^{1/2} \left(\frac{M_i}{M_0} \right)^{1/2} \left(\frac{\rho_{c,i}}{\rho_{c,0}} \right)^{1/2} \quad \text{III-76}$$

Où T_0 est la température conformelle (équation III-74) et ρ_0 est la masse volumique conformelle :

$$\rho_0 = \rho_i \frac{\rho_{c,0}}{\rho_{c,i}} \quad \text{III-77}$$

On retrouve souvent l'équation III-76 sous la forme :

$$\Delta\eta_i = \Delta\eta_0(T_0, \rho_0) F_\eta(T, \rho) \quad \text{III-78}$$

Où :

$$F_\eta(T, \rho) = f^{1/2} h^{-2/3} \left(\frac{M}{M_0} \right)^{1/2} \quad \text{III-79}$$

Avec :

$$f = \frac{T_c}{T_{c,0}} \theta \quad \text{III-80}$$

$$h = \frac{\rho_{c,0}}{\rho_c} \varphi \quad \text{III-81}$$

Où θ et φ sont des facteurs de forme. Il s'agit de paramètres qui peuvent être considérés comme des corrections pour la sphéricité des composés. Ils peuvent être considérés comme des fonctions de la température et de la masse volumique. Ils sont

environ égaux à 1 lorsque les molécules impliquées sont sphériques. La plupart du temps, ils sont ajustés sur des données expérimentales. Parfois, des corrélations existent (Huber and Ely, 1994). Dans l'optique d'utiliser le modèle de TRAPP pour des fluides dont nous n'avons aucune donnée expérimentale, nous n'utiliserons pas ces facteurs de forme.

La viscosité du gaz à dilution infinie de l'équation III-75 est exprimée par l'équation de Chapman-Enskog (Chapman et al., 1990) :

$$\eta^* = \frac{5\sqrt{\pi M T k_B}}{16\pi\sigma^2\Omega} \quad \text{III-82}$$

Où M est la masse molaire moléculaire, T la température, k_B la constante de Boltzmann, σ le diamètre de collision de Lennard-Jones et Ω l'intégrale de collision de Lennard-Jones. Cette dernière est exprimée par la corrélation de Neufeld et al (Neufeld et al., 1972) :

$$\Omega = 1.16145(T^*)^{-0.14874} + 0.52487e^{-0.773207T^*} + 2.16178e^{-2.43787T^*} \quad \text{III-83}$$

Où T^* est la température adimensionnelle définie par :

$$T^* = \frac{T}{\varepsilon/k_B} \quad \text{III-84}$$

Lorsqu'aucune donnée n'existe pour les paramètres σ et ε , il est possible d'obtenir une estimation à partir d'un fluide de référence (Huber and Ely, 1992) :

$$\varepsilon/k_B = \varepsilon_0/k_B \left(\frac{T_c}{T_{c,0}} \right) \quad \text{III-85}$$

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{\rho_c}{\rho_{c,0}} \right)^{1/3} \quad \text{III-86}$$

Où ε_0 et σ_0 sont les paramètres de Lennard-Jones du fluide de référence.

En imaginant que la viscosité résiduelle de l'équation III-75 s'exprime sous la même forme que la viscosité donnée précédemment et en appliquant le principe des états correspondants on obtient :

$$\Delta\eta_i = \Delta\eta_0(T_0, \rho_0) \left(\frac{T_{c,i}}{T_{c,0}} \right)^{1/2} \left(\frac{M_i}{M_0} \right)^{1/2} \left(\frac{\rho_{c,i}}{\rho_{c,0}} \right)^{2/3} \quad \text{III-87}$$

2. *Fluide de référence*

Pour utiliser le modèle de TRAPP il est nécessaire d'avoir les données de viscosité dynamique d'un fluide de référence. Ce fluide n'est pas forcément le même pour tous les fluides. En utilisant le modèle de TRAPP de manière prédictive, il est utile de sélectionner un fluide proche en termes de structure chimique, du fluide qui nous intéresse. Pour la modélisation des HFOs, le HFC-134a peut être utilisé. Il existe de nombreuses corrélations représentant avec grande précision ses propriétés thermodynamiques et de transport. Pour la viscosité dynamique, (Huber et al., 2003) fournissent une telle corrélation valide de 213 à 438 K pour des pressions allant jusqu'à 30 MPa. La corrélation prend la même forme que la corrélation utilisée pour le HFO-1234ze(E) :

$$\eta(\rho, T) = \eta^*(T) (1 + B_\eta(T)\rho) + \Delta\eta_H(\rho, T) + \Delta\eta_c(\rho, T) \quad \text{III-88}$$

Avec :

$$\eta^*(T) = 0.021357 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \theta_\eta^*(T^*)} \quad \text{III-89}$$

Avec la viscosité en $\mu\text{Pa.s}$, M la masse molaire moléculaire en g.mol^{-1} , T la température en K, σ en nm. L'intégrale de collision est calculée à l'aide d'un polynôme, fonction de la température adimensionnelle T^* :

$$\ln(\theta_\eta^*(T^*)) = \sum_{i=0}^2 a_i (\ln(T^*))^i \quad \text{III-90}$$

Le deuxième coefficient du Viriel :

$$B_\eta(T) = N_a \sigma^3 B_\eta^*(T^*) \quad \text{III-91}$$

Avec :

$$B_\eta^*(T^*) = \sum_{i=0}^8 b_i(T^*)^{t_i} \quad \text{III-92}$$

Les paramètres a_i , b_i et t_i se trouvent dans le tableau III-1. La partie résiduelle se calcule par :

$$\Delta\eta_H(\rho, T) = c_1\delta + \left(\frac{c_2}{\tau^6} + \frac{c_3}{\tau^2} + \frac{c_4}{\sqrt{\tau}} + c_5\tau^2 \right) \delta^2 + c_6\delta^3 + \frac{c_6}{\delta_0(\tau) - \delta} - \frac{c_7}{\delta_0(\tau)} \quad \text{III-93}$$

$$\delta_0(\tau) = \frac{c_{10}}{1 + c_8\tau + c_9\tau^2} \quad \text{III-94}$$

Avec $\delta = \rho/\rho_c$ et $\tau = T/T_c$. Les paramètres c_i se trouvent dans le Tableau III. 1.

Tableau III. 1 : Paramètres de la corrélation de viscosité dynamique du HFC-134a.

i	a _i	b _i	t _i	c _i
0	0.355404	-19.572881	0	
1	-0.464337	219.73999	-0.25	-0.206900719
2	0.257353.10-1	-1015.3226	-0.50	0.356029549
3		2471.0125	-0.75	0.211101816
4		-3375.1717	-1.00	0.139601415
5		2491.6597	-1.25	-0.456435020
6		-787.26086	-1.50	-0.351593275
7		14.085455	-2.50	0.214763320
8		-0.34664158	-5.50	-0.890173375
9				0.100035295
10				3.163695636
ϵ/k_B		299.363 K		
σ		0.46893 nm		
M		102.031 g.mol ⁻¹		
T _c		374.21 K		
Q _c		511.9 kg.m ⁻³		

3. Cas du HFO-1234ze(E)

Le calcul de la viscosité dynamique liquide est plus précis lorsqu'une corrélation spécifique au fluide est disponible. Pour le HFO-1234ze(E), une telle corrélation est disponible (Huber and Assael, 2016). L'équation est composée de quatre termes : η_0 et η_1 sont deux termes théoriques, $\Delta\eta$ est un terme résiduel calculé d'après des données expérimentales et $\Delta\eta_c$ est un terme correctif lorsque le calcul est fait aux alentours du point critique. Cependant aucune autre information n'est donnée sur ce dernier terme. Il sera égal à 0 dans la suite de l'étude.

$$\eta(\rho, T) = \eta_0(T) + \eta_1(T)\rho + \Delta\eta(\rho, T) + \Delta\eta_c(\rho, T) \quad \text{III-95}$$

Le détail de la théorie derrière le terme de gaz dilué η_0 est expliqué dans (Huber and Assael, 2016). Nous utiliserons la forme polynomiale suggérée :

$$\eta_0(T) = \frac{(a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3)}{(a_4 + a_5T + T^2)} \quad \text{III-96}$$

Où η_0 est en $\mu\text{Pa.s}$, T en K et les paramètres a_i sont donnés dans le Tableau III. 2:

Tableau III. 2 : Paramètres pour la corrélation de viscosité dynamique du HFO-1234ze(E).

	a_i	b_i	c_i
0	-963382	-19.572881	8.61691913
1	9614.09	219.73999	0
2	-13.233	-1015.3226	20.83024738
3	0.0360562	2471.0125	0
4	122.059	-3375.1717	0.54243690
5	-224.741	2491.6597	-10.49684841
6		-787.26086	-1.38137689
7		14.085455	1
8		-0.34664158	0
ϵ/k_B		340 K	
σ		0.500 nm	
M		114.0416 g.mol ⁻¹	
T_c		382.513 K	
Q_c		4.29 mol.L ⁻¹	

Le terme η_1 , est obtenu selon :

$$\eta_1(T) = \eta_0(T)B_\eta(T) \quad \text{III-97}$$

Avec :

$$B_\eta(T) = N_a \sigma^3 B_\eta^*(T^*) \quad \text{III-98}$$

Et :

$$B_\eta^*(T^*) = \sum_{i=0}^6 b_i (T^*)^{-0.25i} + b_7 (T^*)^{-2.5} + b_8 (T^*)^{-5.5} \quad \text{III-99}$$

Où N_a est le nombre d'Avogadro ($6.022140857.10^{23} \text{ mol}^{-1}$), b_i des paramètres pour le HFO-1234ze(E) donné en tableau III-2, σ le paramètre de taille du potentiel de Lennard-Jones et T^* la température adimensionnelle définie par :

$$T^* = \frac{T}{\varepsilon/k_B} \quad \text{III-100}$$

Où ε/k_B est le paramètre énergétique du potentiel de Lennard-Jones donné en Tableau III. 2. Si la concentration molaire, ρ , est exprimée en mol.m^{-3} et la viscosité dynamique en $\mu\text{Pa.s}$ alors le paramètre de taille σ est en m et B_η en $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$. Enfin, le terme résiduel $\Delta\eta$ est calculé par une corrélation établie à partir de données expérimentales :

$$\Delta\eta(\rho, T) = \rho_r^{2/3} T_r^{1/2} \left(c_0 + c_1 \rho_r + c_2 \rho_r^2 + \frac{c_3 \rho_r + c_4 \rho_r^6 + c_5 \rho_r T_r^2 + c_6 \rho_r^5 T_r}{c_7 T_r + c_8 \rho_r T_r} \right) \quad \text{III-101}$$

Les coefficients c_i sont donnés dans le tableau III-2. T_r est la température réduite T/T_c et ρ_r est la masse volumique réduite ρ/ρ_c , avec $\Delta\eta$ en $\mu\text{Pa.s}$.

4. Masse volumique : modèle du GERG

Les équations d'état cubiques montrent une certaine difficulté à représenter les masses volumiques de la phase liquide. D'autres équations d'état peuvent être utilisées pour calculer la masse volumique. En particulier, le modèle du GERG (Kunz and Wagner, 2012) montre de très bons résultats sur de larges plages de températures et de pressions. Cependant ils nécessitent l'ajustement de nombreux

paramètres sur des données expérimentales. Nous utiliserons une telle équation d'état pour le calcul de la masse volumique du HFO-1234ze(E), tel que décrit par Thol et Lemmon (Thol and Lemmon, 2016). L'équation d'état est présentée, en fonction de l'énergie d'Helmholtz, par :

$$A(\rho, T) = A^0(\rho, T) + A^r(\rho, T) \quad \text{III-102}$$

Où A est l'énergie d'Helmholtz, A^0 la contribution du gaz idéal et A^r l'énergie d'Helmholtz résiduelle. Les variables indépendantes sont la masse volumique, ρ , et la température, T . La forme la plus pratique est l'énergie d'Helmholtz réduite :

$$\frac{A(\rho, T)}{RT} = \alpha(\delta, \tau) = \alpha^0(\delta, \tau) + \alpha^r(\delta, \tau) \quad \text{III-103}$$

Avec :

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_c} \quad \text{III-104}$$

$$\tau = \frac{T_c}{T} \quad \text{III-105}$$

L'expression de la contribution du gaz idéal est exprimée par :

$$\begin{aligned} \alpha^0(\delta, \tau) = & a_1 + a_2 \tau + \ln(\delta) + (c_0 - 1) \ln(\tau) \\ & + \sum_{k=1}^2 v_k \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{u_k \tau}{T_c} \right) \right) \end{aligned} \quad \text{III-106}$$

Avec :

$a_1 = -12.558347537$, $a_2 = 8.7912297624$, $c_0 = 4.0$, $v_1 = 9.3575$, $v_2 = 10.717$, $u_1 = 513$ et $u_2 = 1972$.

L'énergie d'Helmholtz résiduelle est exprimée par :

$$\begin{aligned} \alpha^r(\delta, \tau) = & \sum_{i=1}^5 N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=6}^{10} N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{l_i}} \\ & + \sum_{i=11}^{16} N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\eta_i(\delta - \varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau - \gamma_i)^2} \end{aligned} \quad \text{III-107}$$

Les coefficients utilisés dans le calcul de l'énergie résiduelle d'Helmholtz sont regroupés dans le Tableau III. 3. En pratique, n'importe quelle propriété thermodynamique peut être calculée à partir de dérivées partielles de l'énergie d'Helmholtz. Par exemple la pression est calculée d'après :

$$\frac{p}{\rho RT} = 1 + \delta \alpha_{\delta}^r \quad \text{III-108}$$

Où α_{δ}^r est la dérivée partielle de l'énergie résiduelle réduite d'Helmholtz en fonction de δ .

$$\begin{aligned} \alpha_{\delta}^r(\delta, \tau) &= \left(\frac{\partial \alpha^r(\delta, \tau)}{\partial \delta} \right)_{\tau} \\ &= \sum_{i=1}^{16} N_i d_i \delta^{d_i-1} \tau^{t_i} + \sum_{i=6}^{10} N_i (d_i - \delta^{l_i} l_i) \delta^{d_i-1} \tau^{t_i} e^{-\delta^{l_i}} \\ &+ \sum_{i=11}^{16} N_i d_i \delta^{d_i-1} \tau^{t_i} e^{-\eta(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta(\tau-\gamma_i)^2} - 2 N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \eta(\delta - \varepsilon_i) e^{-\eta(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta(\tau-\gamma_i)^2} \end{aligned} \quad \text{III-109}$$

Tableau III. 3 : Coefficients de la contribution résiduelle de l'énergie d'Helmholtz.

<i>i</i>	<i>N_i</i>	<i>t_i</i>	<i>d_i</i>	<i>l_i</i>	<i>η_i</i>	<i>β_i</i>	<i>γ_i</i>	<i>ε_i</i>
1	0.03982797	1.0	4					
2	1.812227	0.223	1					
3	-2.537512	0.755	1					
4	-0.5333254	1.24	2					
5	0.1677031	0.44	3					
6	-1.323801	2.0	1	2				
7	-0.6694654	2.2	3	2				
8	0.8072718	1.2	2	1				
9	-0.7740229	1.5	2	2				
10	-0.01843846	0.9	7	1				
11	1.407916	1.33	1		1.0	1.21	0.943	0.728
12	-0.4237082	1.75	1		1.61	1.37	0.642	0.87
13	-0.2270068	2.11	3		1.24	0.98	0.59	0.855
14	-0.805213	1.0	3		9.34	171	1.2	0.79
15	0.00994318	1.5	2		5.78	47.4	1.33	
16	-0.008798793	1.0	1		3.08	15.4	0.64	

5. Masse volumique : fluide de référence

Pour le fluide de référence HFC-134a, les corrélations données par (Tillner-Roth and Baehr, 1994) permettent d'exprimer la masse volumique avec une incertitude de 0.05%. L'énergie idéale d'Helmholtz et résiduelle s'expriment :

$$\alpha^0(\delta, \tau) = a_1^0 + a_2^0 \tau + a_3^0 \ln(\tau) + \ln(\delta) + a_4^0 \tau^{-1/2} + a_5^0 \tau^{-3/4} \quad \text{III-110}$$

Avec les paramètres $a_1^0 = -1.019535$, $a_2^0 = 9.047135$, $a_3^0 = -1.629789$, $a_4^0 = -9.723916$, $a_5^0 = -3.927170$.

$$\begin{aligned} \alpha^r(\delta, \tau) = & \sum_{i=1}^8 a_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + e^{-\delta} \sum_{i=9}^{11} a_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + e^{-\delta^2} \sum_{i=12}^{17} a_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \\ & + e^{-\delta^3} \sum_{i=18}^{20} a_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + a_{21} e^{-\delta^4} \tau^{t_{21}} \delta^{d_{21}} \end{aligned} \quad \text{III-111}$$

$$\begin{aligned} \alpha^r(\delta, \tau) = & \sum_{i=1}^8 a_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + e^{-\delta} \sum_{i=9}^{11} a_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + e^{-\delta^2} \sum_{i=12}^{17} a_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \\ & + e^{-\delta^3} \sum_{i=18}^{20} a_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + a_{21} e^{-\delta^4} \tau^{t_{21}} \delta^{d_{21}} \end{aligned} \quad \text{III-112}$$

Les coefficients a_i , t_i et d_i se trouvent dans le Tableau III. 4. La dérivée par rapport à δ est :

$$\begin{aligned} \alpha_\delta^r(\delta, \tau) &= \left(\frac{\partial \alpha^r(\delta, \tau)}{\partial \delta} \right)_\tau \\ &= \sum_{i=1}^{N_0} a_i d_i \tau^{t_i} \delta^{d_i-1} \\ &+ \sum_{k=1}^4 \left(e^{-\delta^k} \sum_{i=N_{k-1}+1}^{N_k} a_i (d_i - k\delta^k) \delta^{d_i-1} \tau^{t_i} \right) \end{aligned} \quad \text{III-113}$$

Où les coefficients N_k sont : $N_0 = 8$, $N_1 = 11$, $N_2 = 17$, $N_3 = 20$, $N_4 = 21$.

Le calcul de la masse volumique est intégré dans le calcul de la pression de vapeur saturante d'un corps pur (voir Figure III. 7). On se sert de la masse volumique calculée à l'aide de l'équation d'état cubique (équation III-7) pour initialiser le calcul de la masse volumique par la méthode de Newton (Figure III. 22). Il peut être particulièrement complexe de calculer la dérivée de la pression par rapport à la masse volumique. On utilisera alors la dérivée numérique définie par :

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x + h) - f(x)}{h} \quad \text{III-114}$$

Soit, avec $h = 0.001$:

$$\frac{\partial P}{\partial \rho} = \frac{P_{g2}(T, \rho + 0.001) - P_{g2}(T, \rho)}{0.001} \quad \text{III-115}$$

Tableau III. 4 : Paramètres pour l'équation d'état du HFC-134a.

i	a _i	d _i	t _i
1	0.5586817E-1	2	-1/2
2	0.4982230	1	0
3	0.2458698E-1	3	0
4	0.8570145E-3	6	0
5	0.4788584E-3	6	3/2
6	-0.1800808E1	1	3/2
7	0.2671641	1	2
8	-0.4781652E-1	2	2
9	0.1423987E-1	5	1
10	0.3324062	2	3
11	-0.7485907E-2	2	5
12	0.1017263E-3	4	1
13	-0.5184567	1	5
14	-0.8692288E-1	4	5
15	0.2057144	1	6
16	-0.5000457E-2	2	10
17	0.4603262E-3	4	10
18	-0.3497836E-2	1	10
19	0.6995038E-1	5	18
20	-0.1452184E-1	3	22
21	-0.1285458E-3	10	50

Le calcul est terminé lorsque la variation de la masse volumique calculée est très petite.(Span, 2000) :

$$|\rho^{k+1} - \rho^k| < \varepsilon, \quad \varepsilon = 1E - 6 \quad \text{III-116}$$

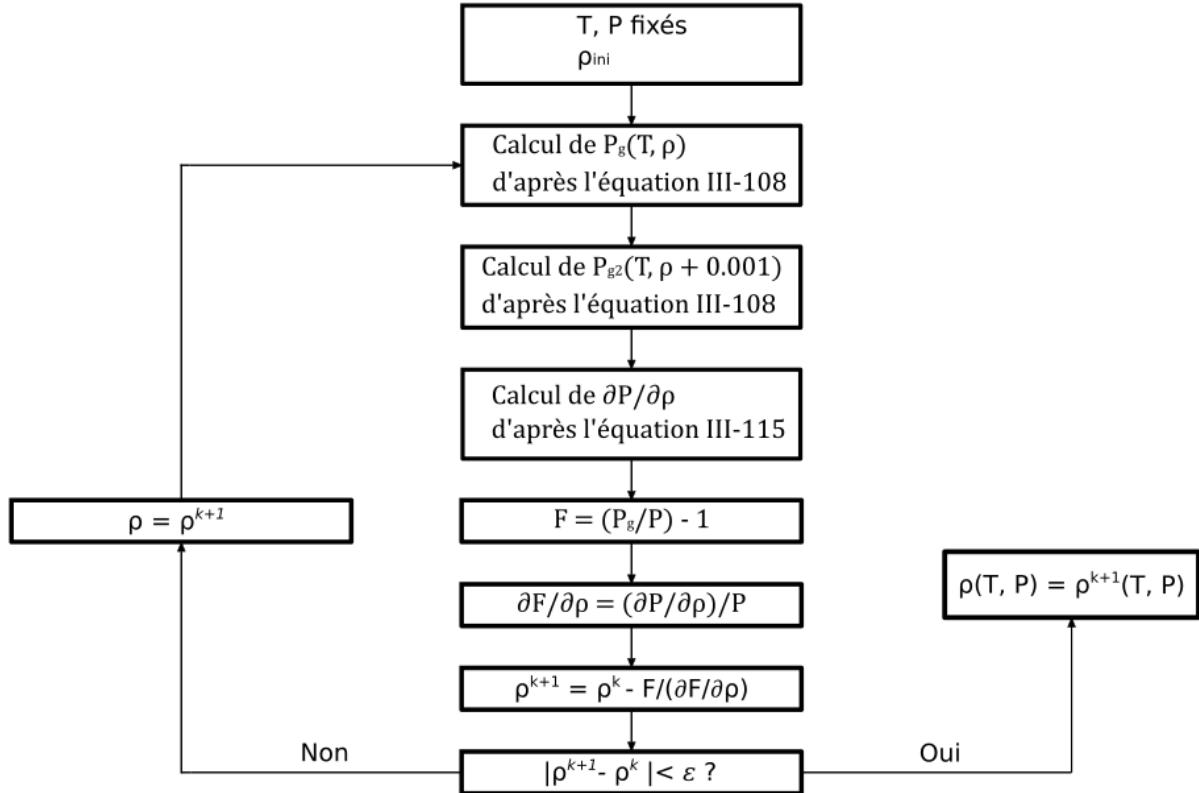


Figure III. 22 : Méthode de Newton pour calculer la masse volumique, ρ . Où $k+1$ est l'itération en cours et $\varepsilon = 1E-6$.

Maintenant que les viscosités cinétiques des composés purs sont calculées, on va pouvoir calculer la viscosité cinétique de mélange à l'aide du modèle d'Eyring.

c. Mélanges

On reprend l'équation d'Eyring pour calculer la viscosité cinétique :

$$\eta V = (\eta V)^{ID} e^{\left(\frac{\Delta G^{\#E}}{RT}\right)} \quad \text{III-55}$$

La viscosité cinétique du mélange idéal peut s'exprimer par la combinaison des viscosités cinétiques des composés purs :

$$\ln(\eta V)^{ID} = \sum_{i=1}^N x_i \ln(\eta V)_{0,i} \quad \text{III-117}$$

(Wei and Rowley, 1985) ont lié l'énergie d'écoulement d'excès ($G^{\#E}$) à l'énergie libre d'excès de Gibbs (G^E) par un facteur de proportionnalité σ :

$$G^{\#E} = -\sigma G^E \quad \text{III-118}$$

L'énergie libre d'excès de Gibbs peut se calculer d'après les coefficients de fugacités des composés purs et dans le mélange, qui ont été obtenus lors du calcul d'équilibre liquide-vapeur :

$$G^E = RT \sum_{i=1}^N x_i (\ln(\phi_i^*) - \ln(\phi_i^0)) \quad \text{III-119}$$

Où ϕ_i^* est le coefficient de fugacité du composé i dans le mélange et ϕ_i^0 est le coefficient de fugacité du composé i pur aux mêmes conditions de T et P . Plusieurs travaux ont utilisé une méthode similaire à celle de Wei et Rowley et ont proposé des formes différentes pour σ (Lee and Lee, 2001), (Ji and Lempe, 2006) et/ou pour G^E (Macías-Salinas et al., 2009). Dans ce travail, nous considérons σ comme un paramètre à ajuster sur les données expérimentales. A partir des mesures de viscosité cinématique et de l'équation III-55, on a :

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

4. Conclusion

Pour tracer les diagrammes de Daniel des mélanges fluides frigorigènes-huile de lubrification nous avons utilisé le modèle de Yokozeki pour calculer la solubilité du mélange binaire. La viscosité cinématique a été calculée d'après le modèle d'Eyring. Il nécessite la viscosité cinématique de chaque composé pur, une énergie d'activation calculée en même temps que la solubilité et un facteur de proportionnalité, déterminé expérimentalement.

La viscosité cinématique des huiles de lubrification est calculée d'après le modèle d'Ubbelohde-Walther. Ce modèle possède deux paramètres, qui sont calculés d'après

la viscosité cinématique de l'huile à 40 et 100°C, deux valeurs fournies par le fabricant.

Pour les mélanges contenant du HFO-1234ze(E), la viscosité dynamique du fluide frigorigène est calculée d'après la corrélation d'Huber et Assael. Sa masse volumique est calculée d'après la corrélation de Thol et Lemmon, et la combinaison des deux nous permet de calculer la viscosité cinématique.

Pour les mélanges contenant un autre fluide frigorigène, la viscosité dynamique est calculée avec le modèle de TRAPP. Le fluide de référence utilisé est le HFC-134a et sa viscosité dynamique est calculée avec la corrélation d'Huber et al. La masse volumique est calculée d'après le modèle du GERG. La combinaison des deux nous permet de calculer la viscosité cinématique.

Le chapitre suivant montre les résultats obtenus avec ces modèles et les compare lorsque c'est possible avec les données expérimentales mesurées.

Chapitre IV : Résultats

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 σ 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.

2. Équilibres de phases

a. Corps purs : fluides frigorigènes

La détermination des paramètres β_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).

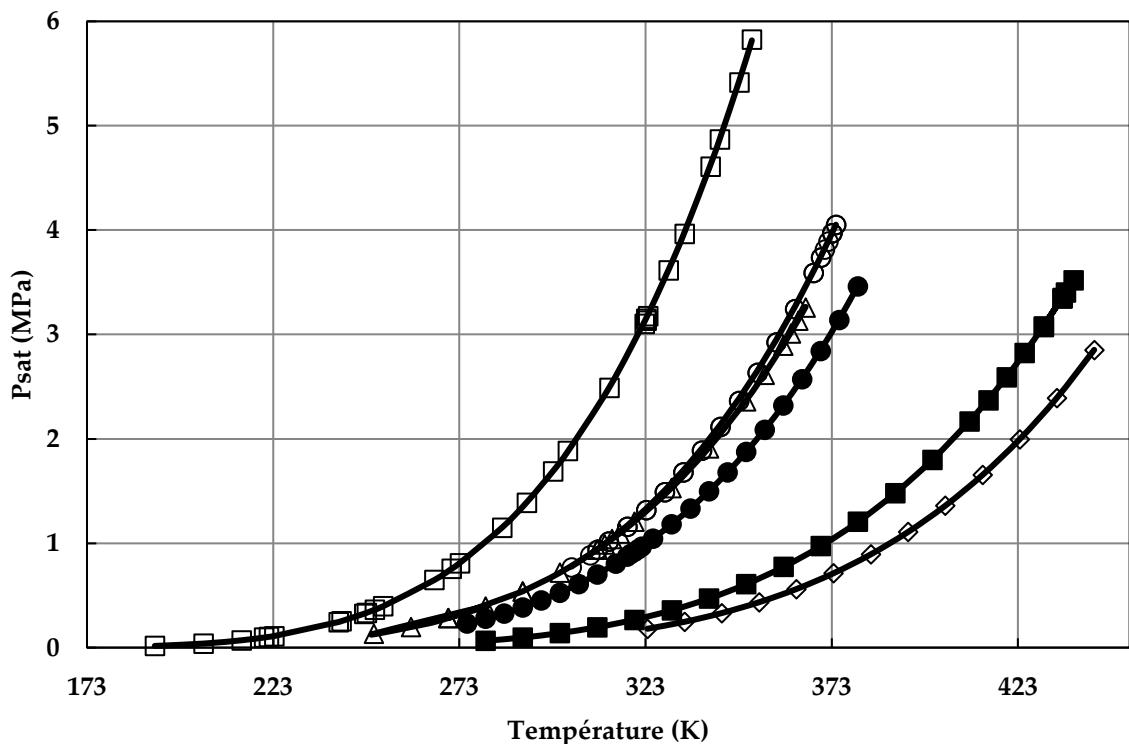


Figure IV. 1 : Pression de saturation des fluides frigorigènes étudiés en fonction de la température. \square : HFC-32, \circ : HFC – 134a, Δ : HFO – 1234yf, \bullet : HFO - 1234ze(E), \blacksquare : HFO – 1233zd(E), \diamond : HFO – 1336mzz(Z). Symboles : Mesures expérimentales, Trait : Modèle de Yokozeki.

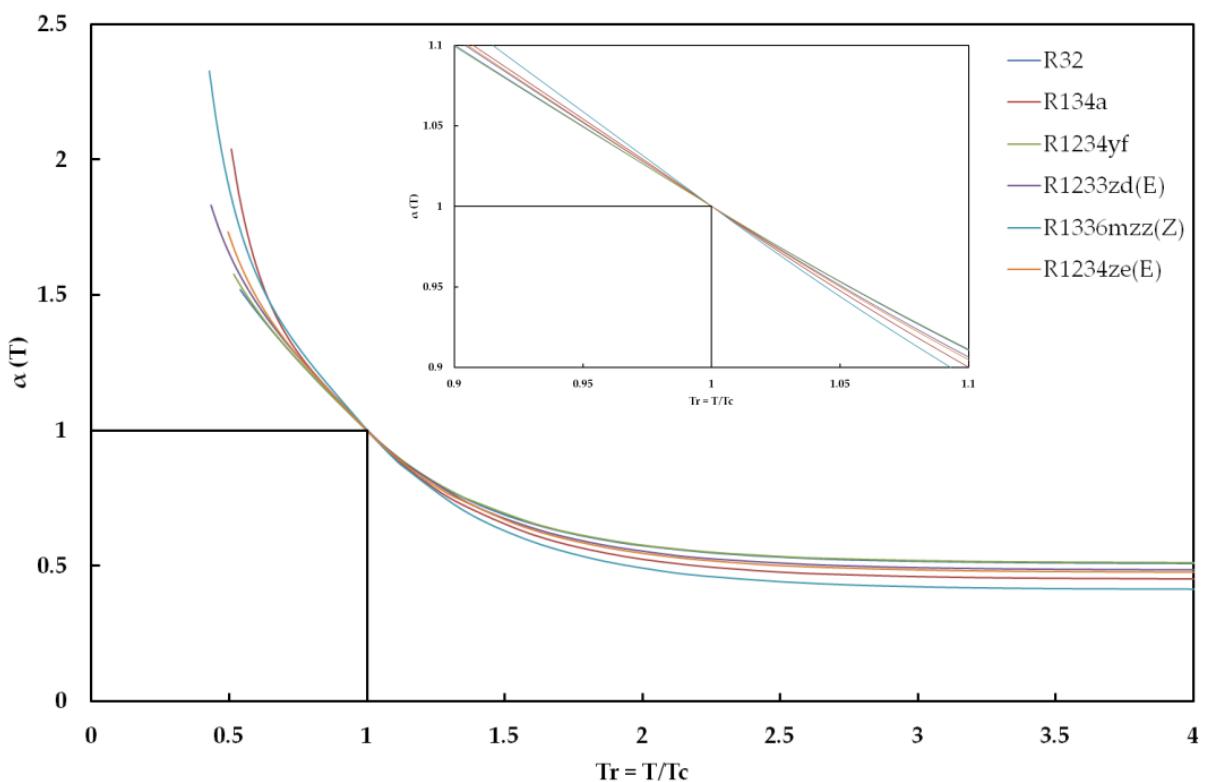


Figure IV. 2 : Fonction $\alpha(T) = f(Tr)$ des fluides frigorigènes étudiés.

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

	β_1	β_2	β_3	AAD (%)	BIAS (%)
HFC 32^a	0.492992	-0.0901365	0.0130446	0.3	-0.1
HFC 134a^b	0.551218	-0.24555	0.242884	0.7	-0.7
HFO 1234yf^c	0.489753	-0.0979593	0.0274797	0.1	-0.04
HFO 1233zd(E)^d	0.517259	-0.120512	0.0426607	0.2	-0.07
HFO 1336mzz(Z)^e	0.589525	-0.184949	0.12507	0.08	0.02
HFO 1234ze(E)^f	0.525656	-0.139767	0.0731601	0.1	-0.03

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

b. Mélanges

Pour analyser les types de diagrammes de phases attendus, nous allons utiliser une approche γ - ϕ pour tracer les équilibres de phase :

Remarque : Une approche γ - ϕ consiste à utiliser une équation d'état pour représenter la phase vapeur et un coefficient d'activité (γ) 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, γ_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, γ_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.

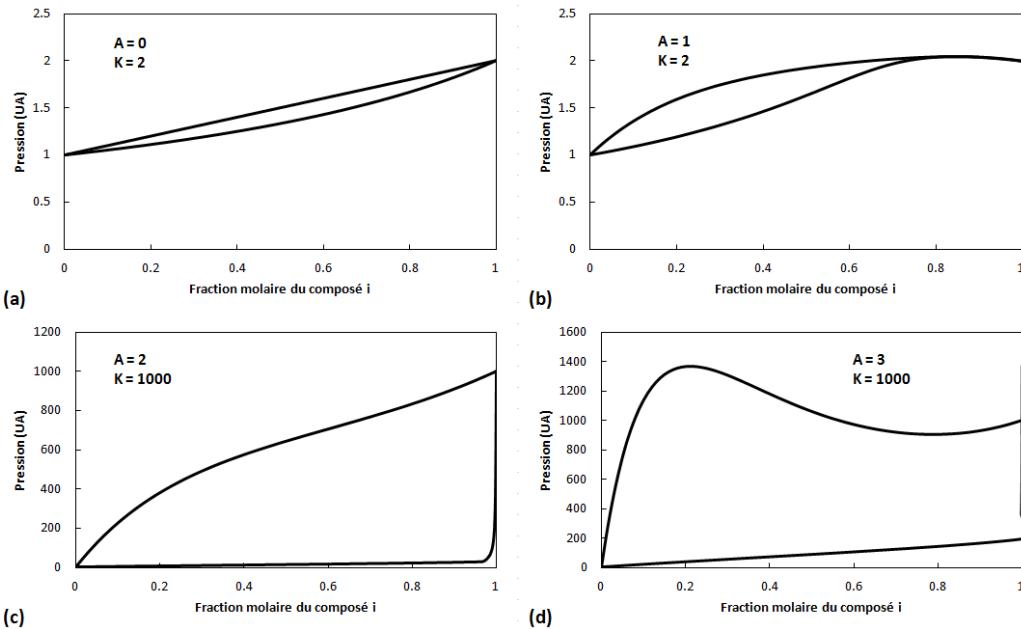


Figure IV. 3 : Diagrammes de phases de mélanges binaires. UA : Unité Arbitraire.

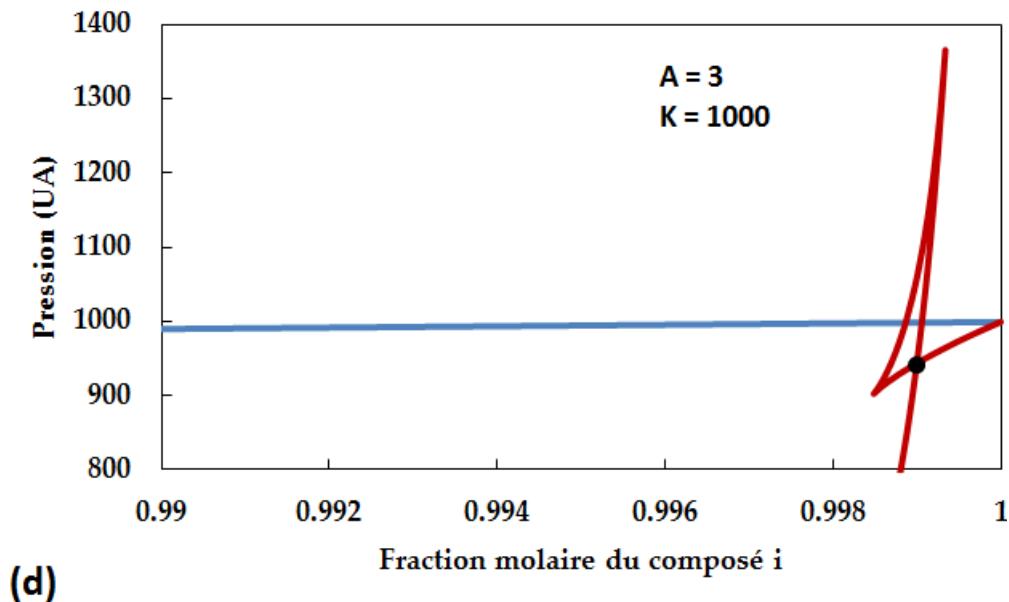


Figure IV. 4 : Zoom de la figure IV. 3. Trait bleu : courbe de bulle, trait rouge : courbe de rosée, point : point d'équilibre liquide-liquide-vapeur (côté vapeur).

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^e 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

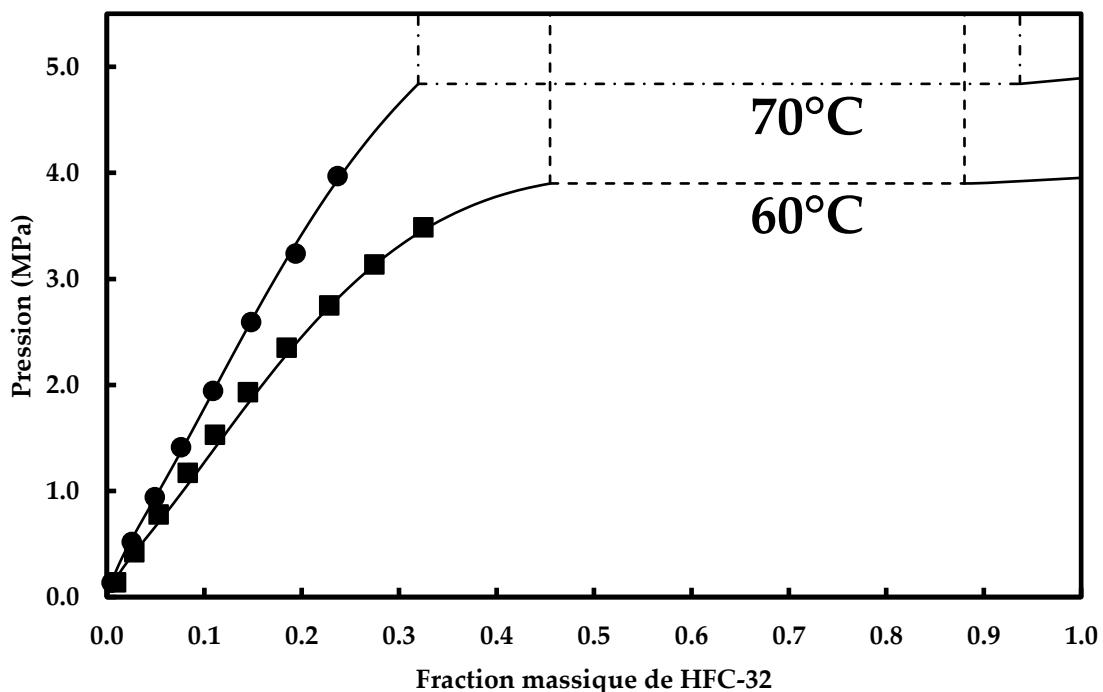


Figure IV. 5 : Diagrammes de phases du mélange HFC-32 – POE 80 à 60 et 70 °C. ■ : 60°C, ● : 70°C, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

2. SE 55

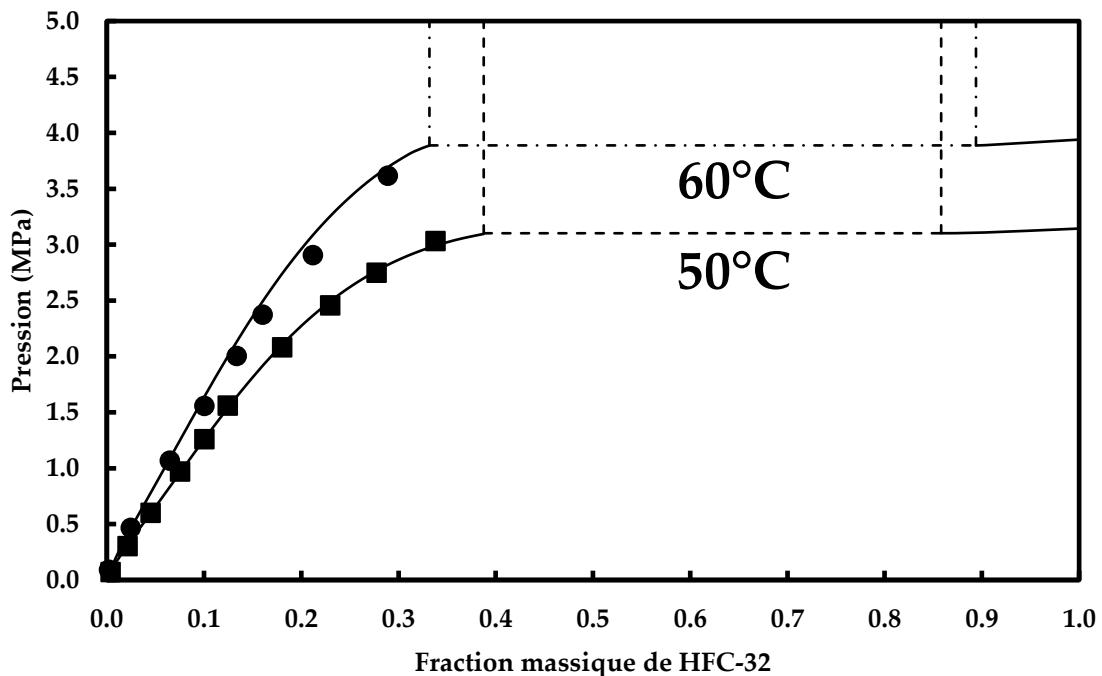


Figure IV.6 : Diagrammes de phases du mélange HFC-32 – SE 55 à 50 et 60 °C. ■ : 50°C, ● : 60°C, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

3. SE 170

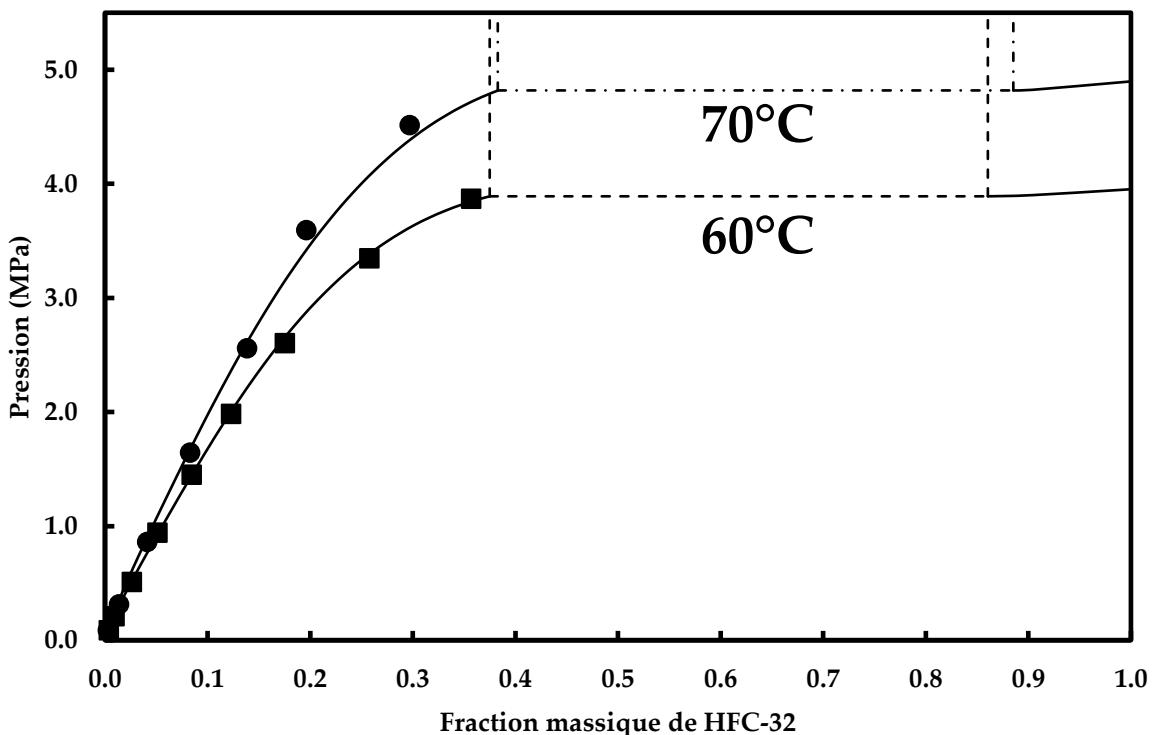


Figure IV.7 : Diagrammes de phases du mélange HFC-32 – SE 170 à 60 et 70 °C. ■ : 60°C, ● : 70°C, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

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

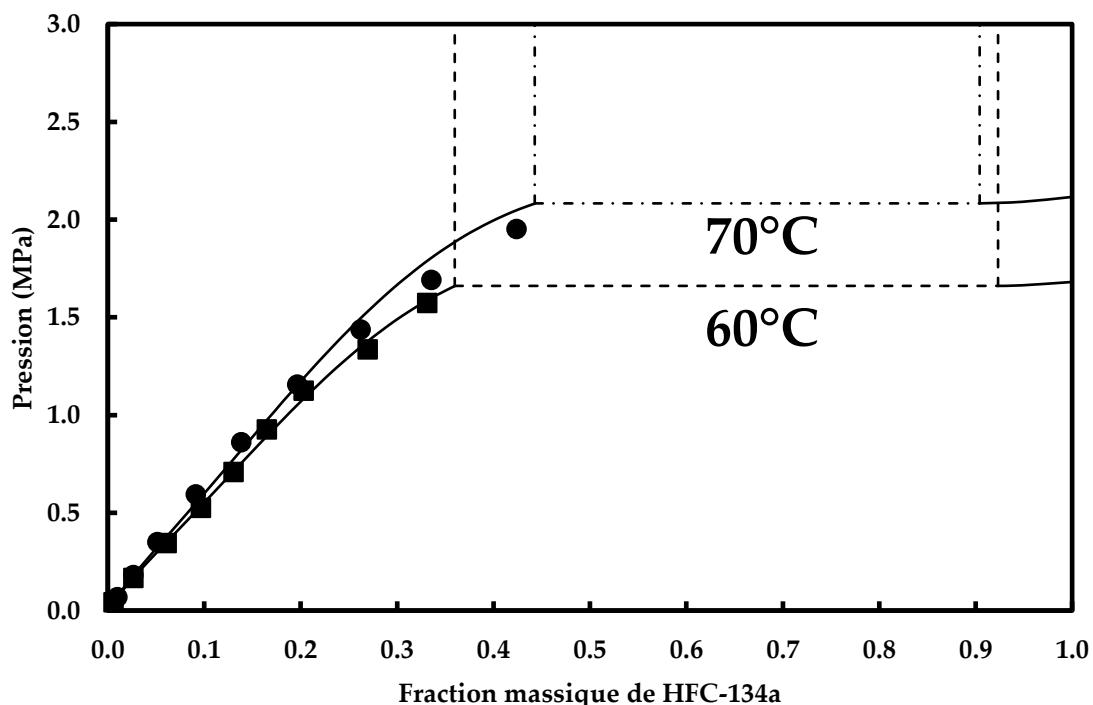


Figure IV. 8 : Diagrammes de phases du mélange HFC-134a – POE 80 à 60 et 70 °C. ■ : 60°C, ● : 70°C, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

2. SE 55

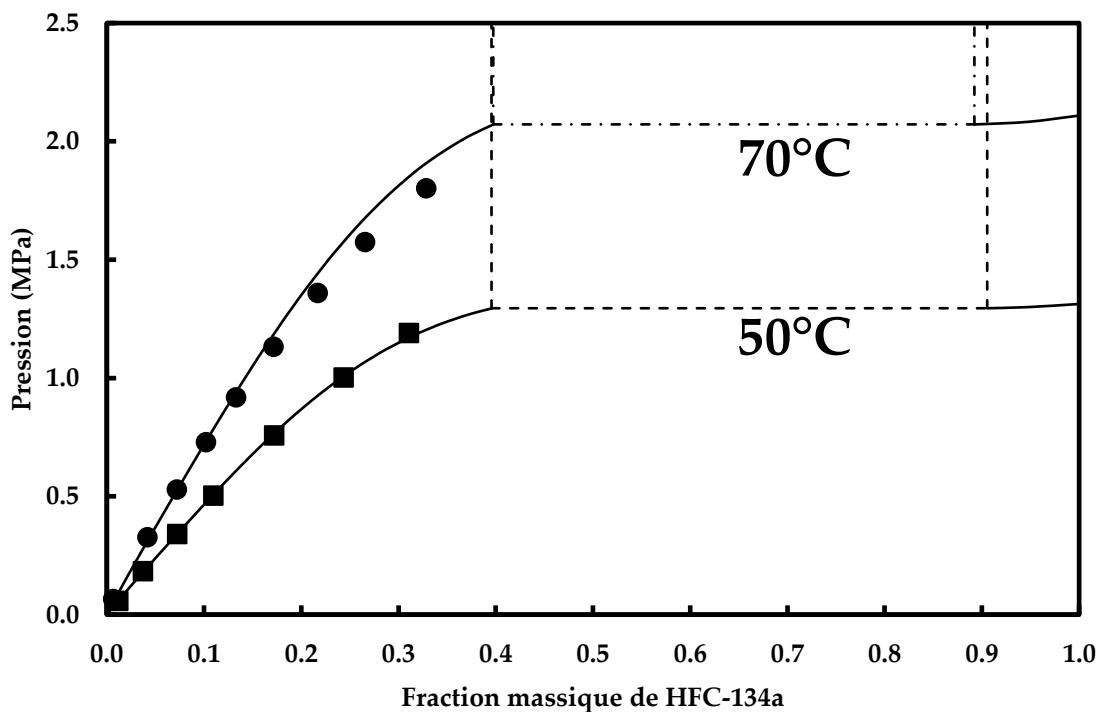


Figure IV. 9 : Diagrammes de phases du mélange HFC-134a – SE 55 à 50 et 70 °C. ■ : 50°C, ● : 70°C, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

3. SE 170

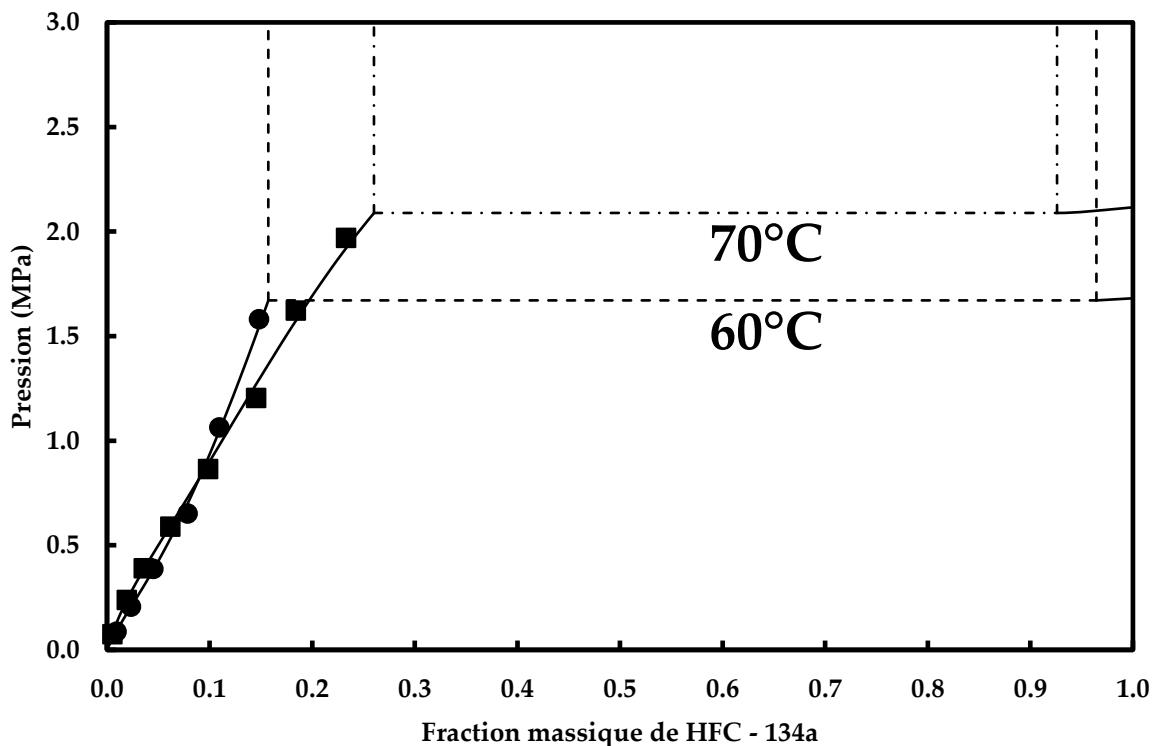


Figure IV. 10 : Diagrammes de phases du mélange HFC-134a – SE 170 à 60 et 70 °C. ■ : 60°C, ● : 70°C, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

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

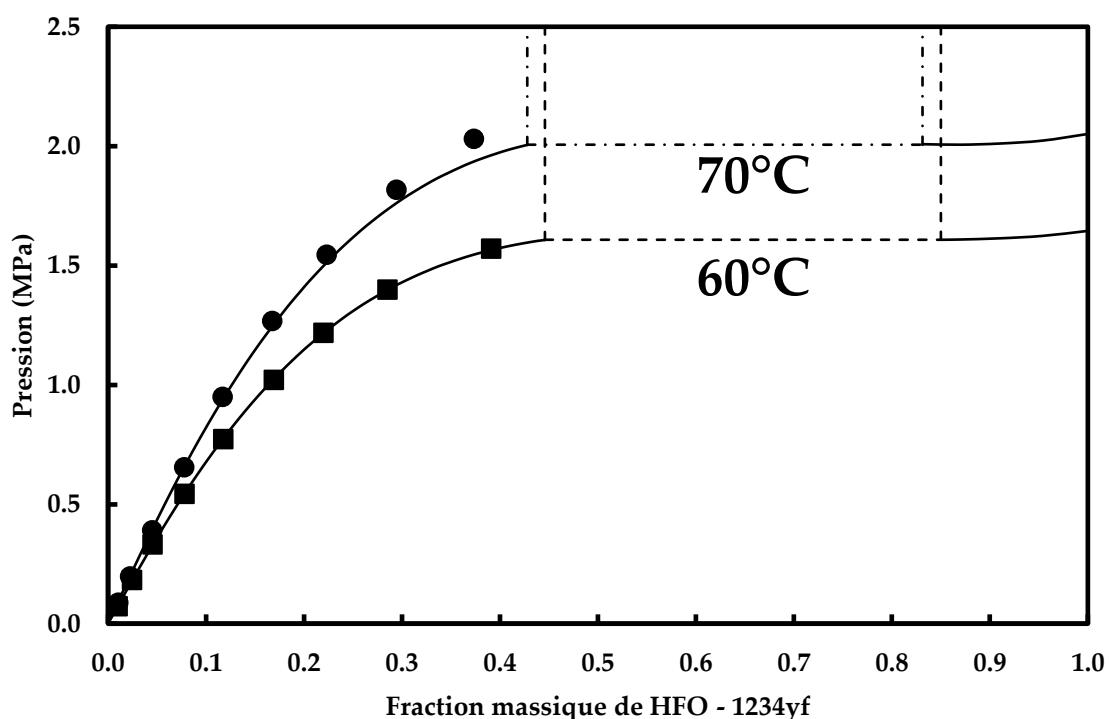


Figure IV. 11 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1234yf – POE 80 à 60 et 70 °C. ■ : 60°C, ● : 70°C, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

2. SE 55

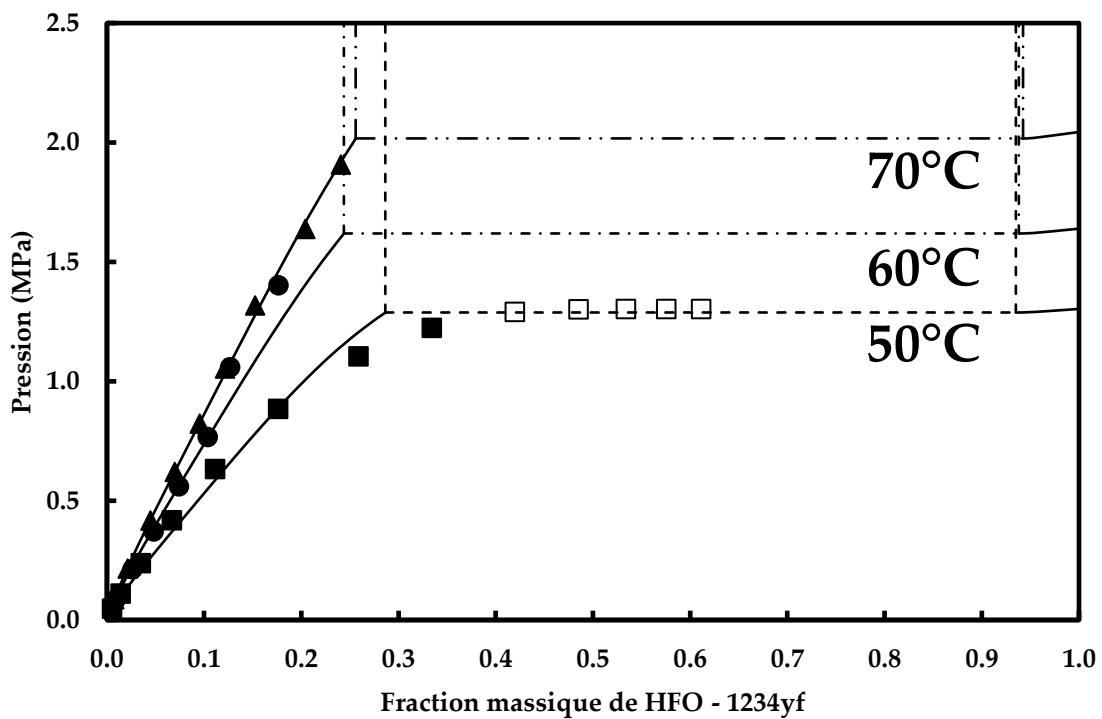


Figure IV. 12 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1234yf – SE 55 à 50, 60 et 70 °C. ■ : 50°C, ● : 60°C, ▲ : 70°C, □ : points incertains, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

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

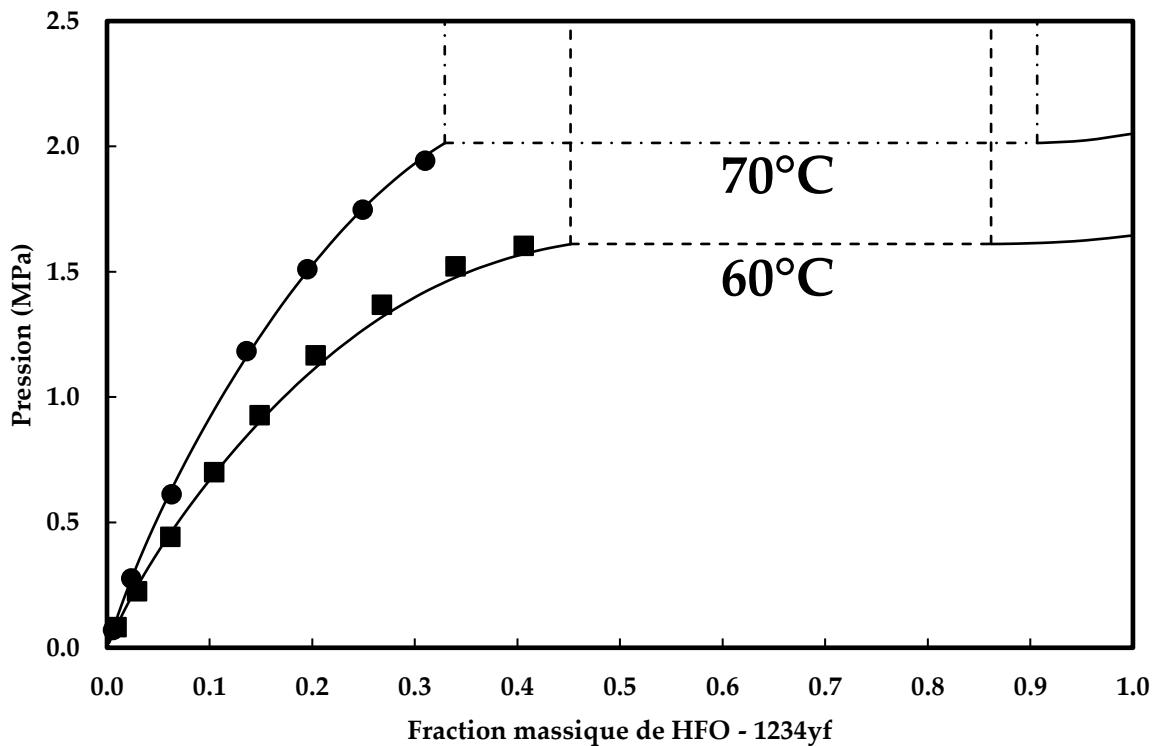


Figure IV. 13 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1234yf – SE 170 à 60 et 70 °C. ■ : 50°C, ● : 70°C, lignes : modèle.

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.

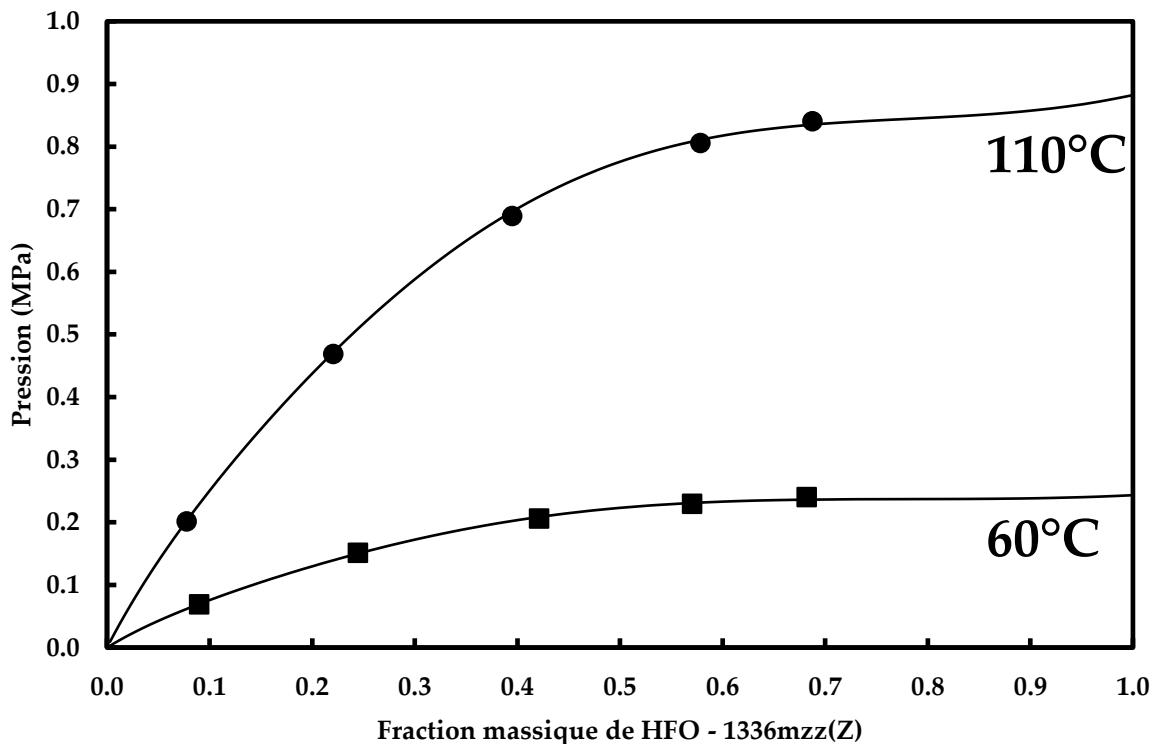


Figure IV. 14 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1336mzz(Z) – SE 220 à 60 et 110 °C. ■ : 60°C, ● : 110°C, lignes : modèle.

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.

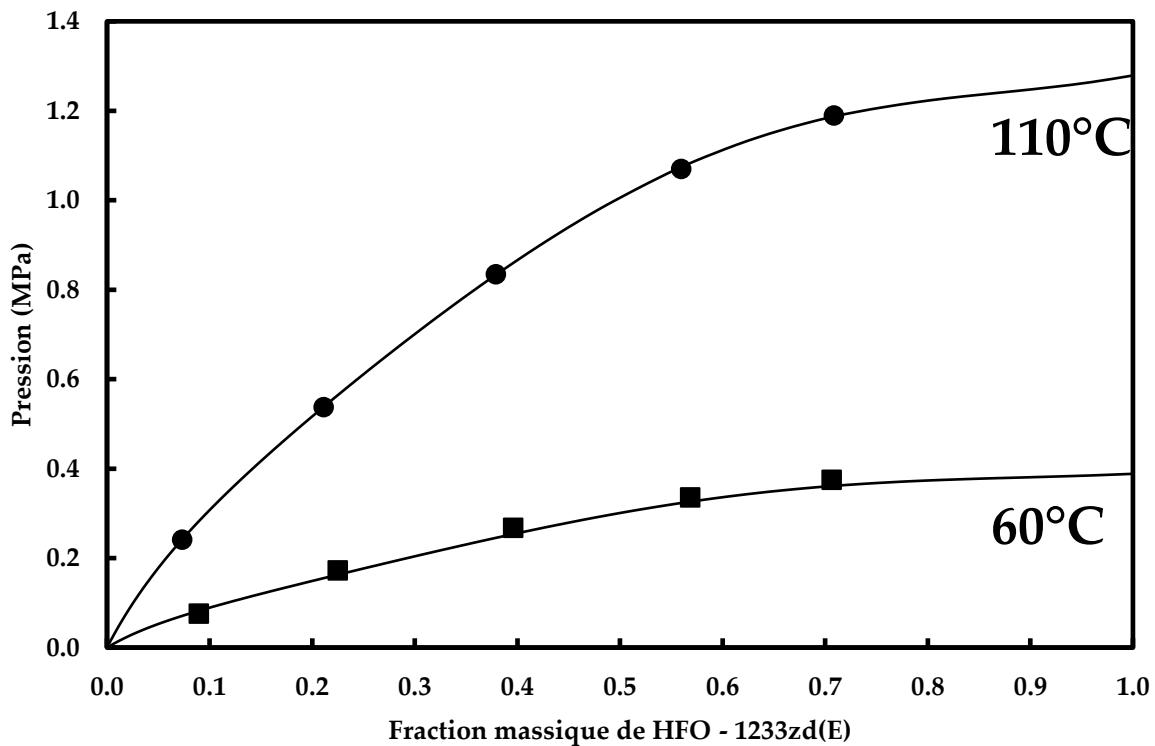


Figure IV. 15 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1233zd(E) – SE 220 à 60 et 110 °C. ■ : 60°C, ● : 110°C, lignes : modèle.

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

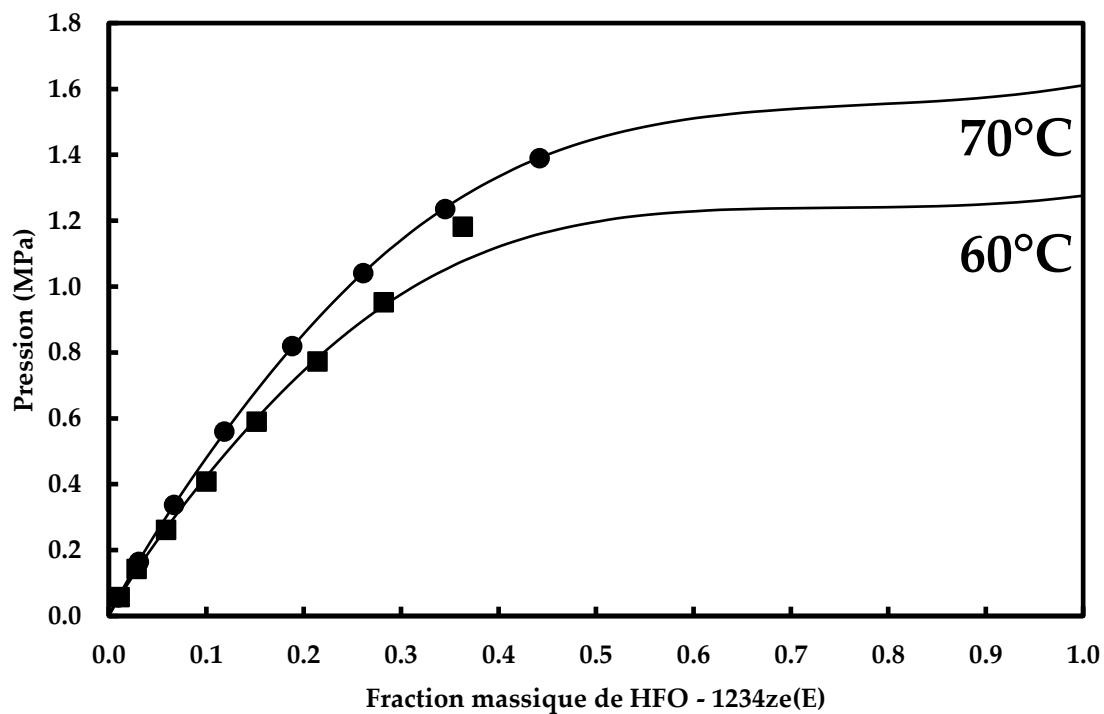


Figure IV. 16 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1234ze(E) -POE 80 à 60 et 70 °C. ■ : 60°C, ● : 70°C, lignes : modèle.

2. SE 55

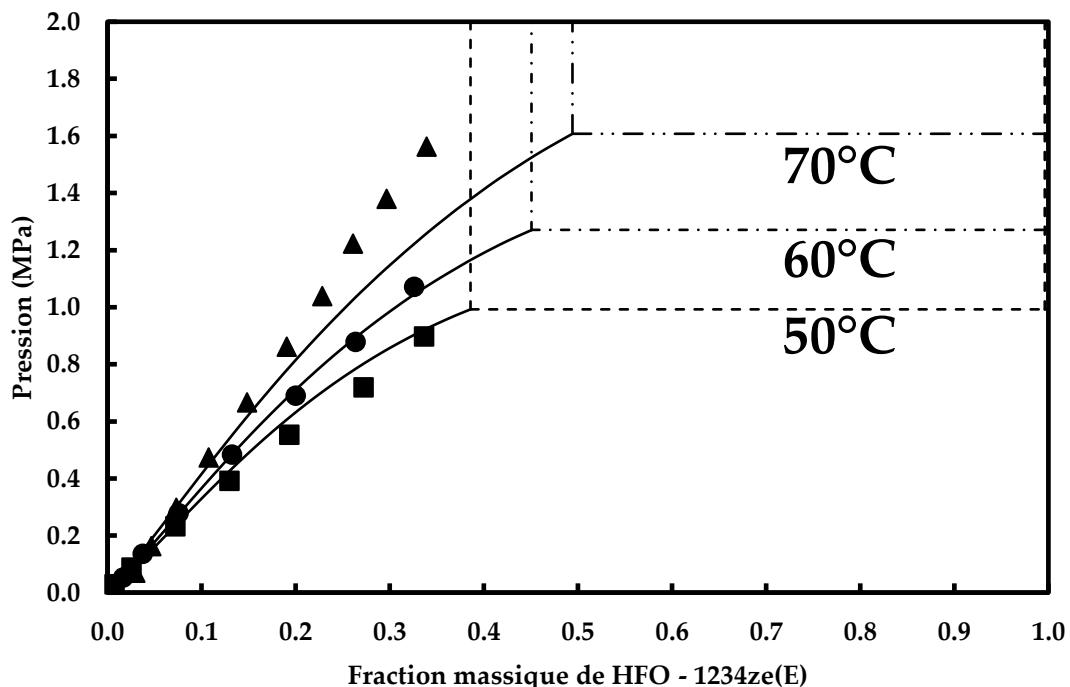


Figure IV. 17 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1234ze(E) -SE 55 à 50, 60 et 70 °C. ■ : 50°C, ● : 60°C, ▲ : 70°C, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

3. SE 170

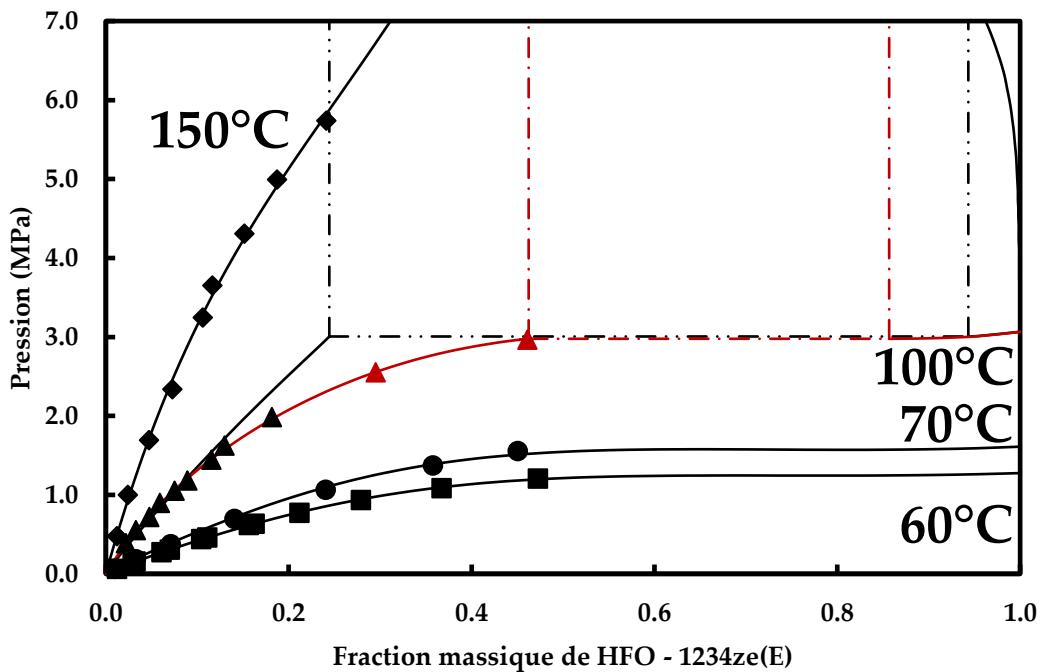


Figure IV. 18 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1234ze(E) -SE 170 à 60, 70, 100 et 150 °C. ■ : 60°C, ● : 70°C, ▲ : 100°C, ◆ : 150°C, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

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 prédition 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.

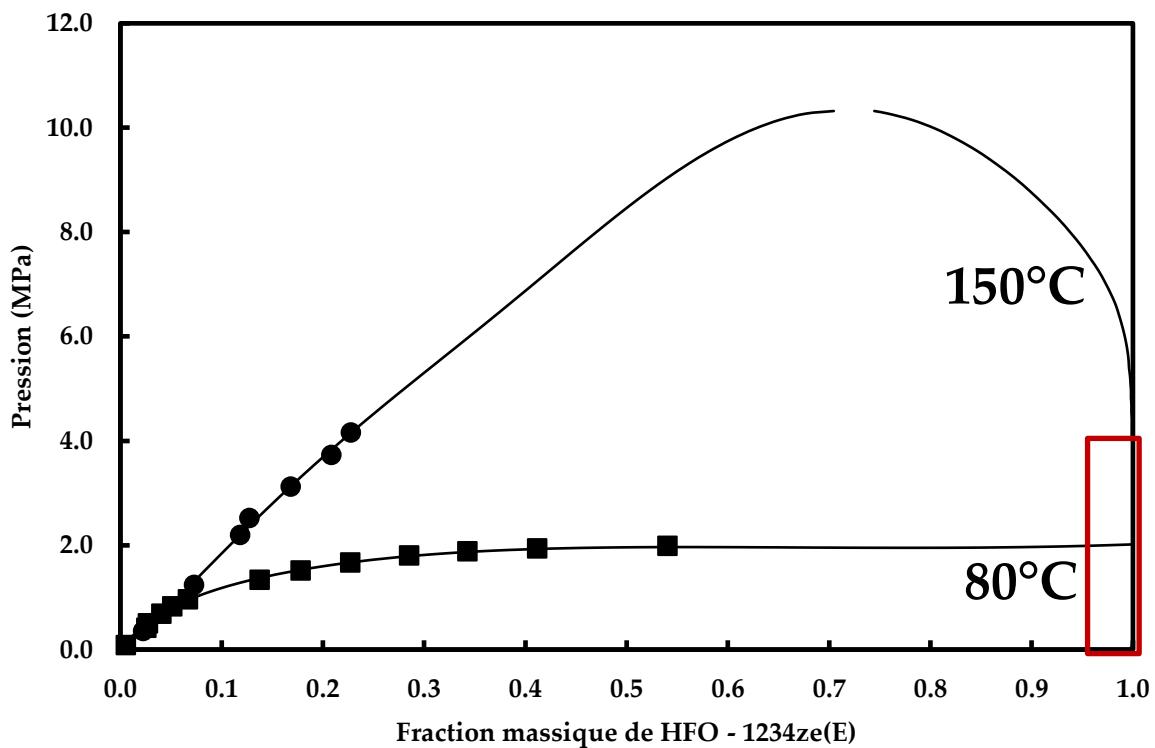


Figure IV. 19 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1234ze(E) – POE 380 à 80 et 150 °C. ■ : 80°C, ● : 150°C, lignes : modèle.

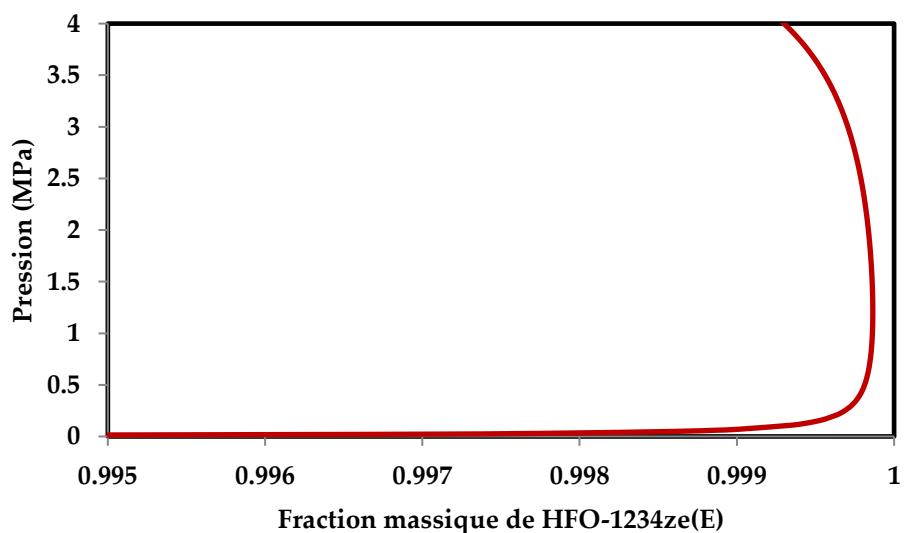


Figure IV. 20 : Fraction vapeur du mélange HFO-1234ze(E) – POE 380 à 150°C proche de 1.

5. POE 520

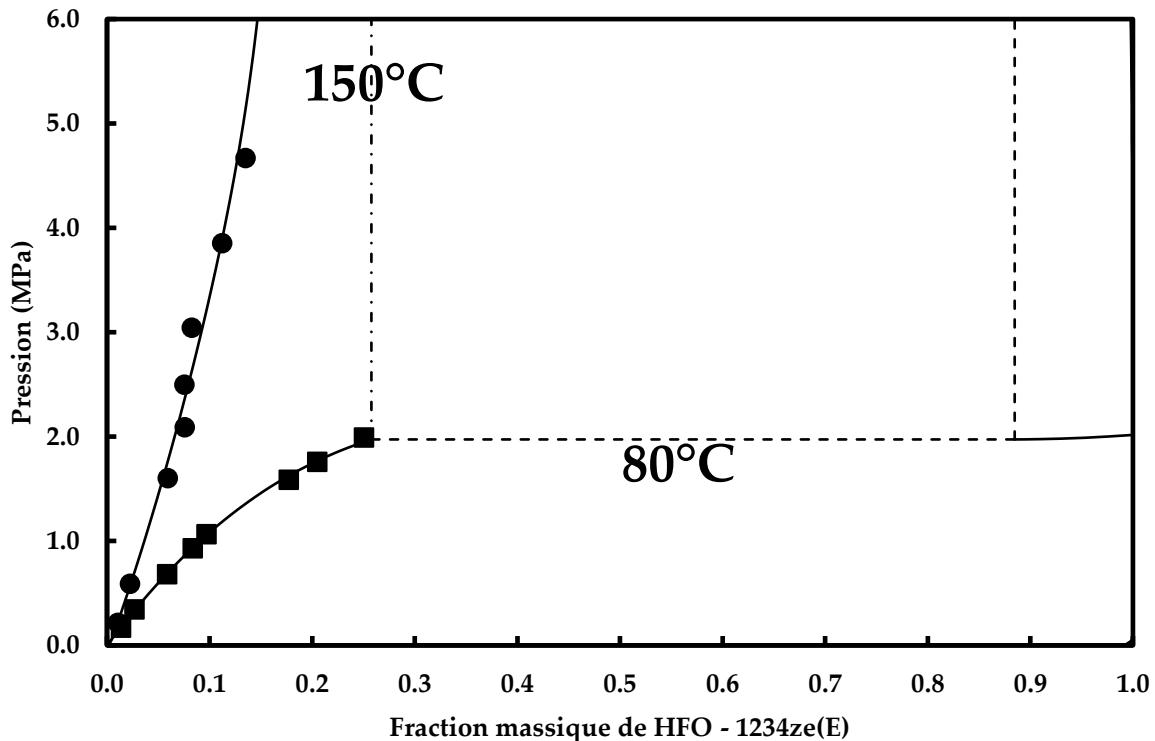


Figure IV. 21 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1234ze(E) – POE 520 à 80 et 150 °C. ■ : 80°C, ● : 150°C, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

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 %
<i>HFC-32</i>							
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
<i>HFC – 134a</i>							
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
<i>HFO – 1234yf</i>							
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
<i>HFO – 1336mzz(Z)</i>							
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
<i>HFO – 1233zd(E)</i>							
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
<i>HFO – 1234ze(E)</i>							
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

	50	0.027116	0.462579	0.0099571	0.921405	11	-0.85
SE 55	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
	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
SE 170	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 ρ est la masse volumique exprimée en 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.

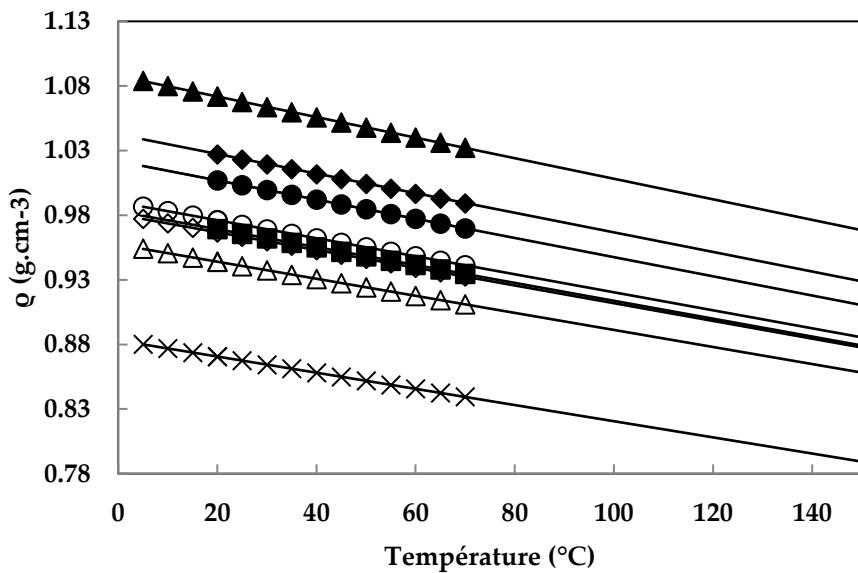


Figure IV. 22 : Masse volumique des huiles de lubrification en fonction de la température. ◆: Mobil POE 80, ●: Fuchs Reniso Triton SE 55, ■: Fuchs Reniso Triton SE 170, ▲ : Mobil Glygoyle 220, ○ : Fuchs Reniso Triton SE 220, ◇ : Fuchs POE 380, △: Fuchs POE 520, x : Mobil SHC Elite 220.

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

Huile	A g.cm ⁻³ .°C ⁻¹	B g.cm ⁻³	AAD %	BIAS %	$\sigma(A)$ g.cm ⁻³ .°C ⁻¹	$\sigma(B)$ g.cm ⁻³
Fuchs Reniso Triton SE 170	-0.00069219	0.98300433	0.0022	2.3 .10 ⁻⁷	5.2 .10 ⁻⁷	2.5 .10 ⁻⁵
Fuchs Reniso Triton SE 55	-0.00074239	1.02178677	0.0033	2.8 .10 ⁻⁷	8.2 .10 ⁻⁷	3.9 .10 ⁻⁵
Fuchs SE 220	-0.00069711	0.99007102	0.0073	-5.5 .10 ⁻⁴	1.1 .10 ⁻⁶	4.7 .10 ⁻⁵
Fuchs POE 380	-0.00068580	0.98049772	0.0072	2.2 .10 ⁻⁴	1.1 .10 ⁻⁶	4.5 .10 ⁻⁵
Fuchs POE 520	-0.00066005	0.95723227	0.0088	2.8 .10 ⁻⁵	1.3 .10 ⁻⁶	5.3 .10 ⁻⁵
Mobil POE 80	-0.00075798	1.04252823	0.0041	1.7 .10 ⁻⁴	1.1 .10 ⁻⁶	5.2 .10 ⁻⁵
Mobil Glygoyle 220	-0.00079537	1.08773444	0.011	-2.6 .10 ⁻⁴	1.8 .10 ⁻⁶	7.3 .10 ⁻⁵
Mobil SHC Elite 220	-0.00062556	0.88315373	0.0047	6.5 .10 ⁻⁶	6.5 .10 ⁻⁷	2.7 .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 ν en $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et T en K.

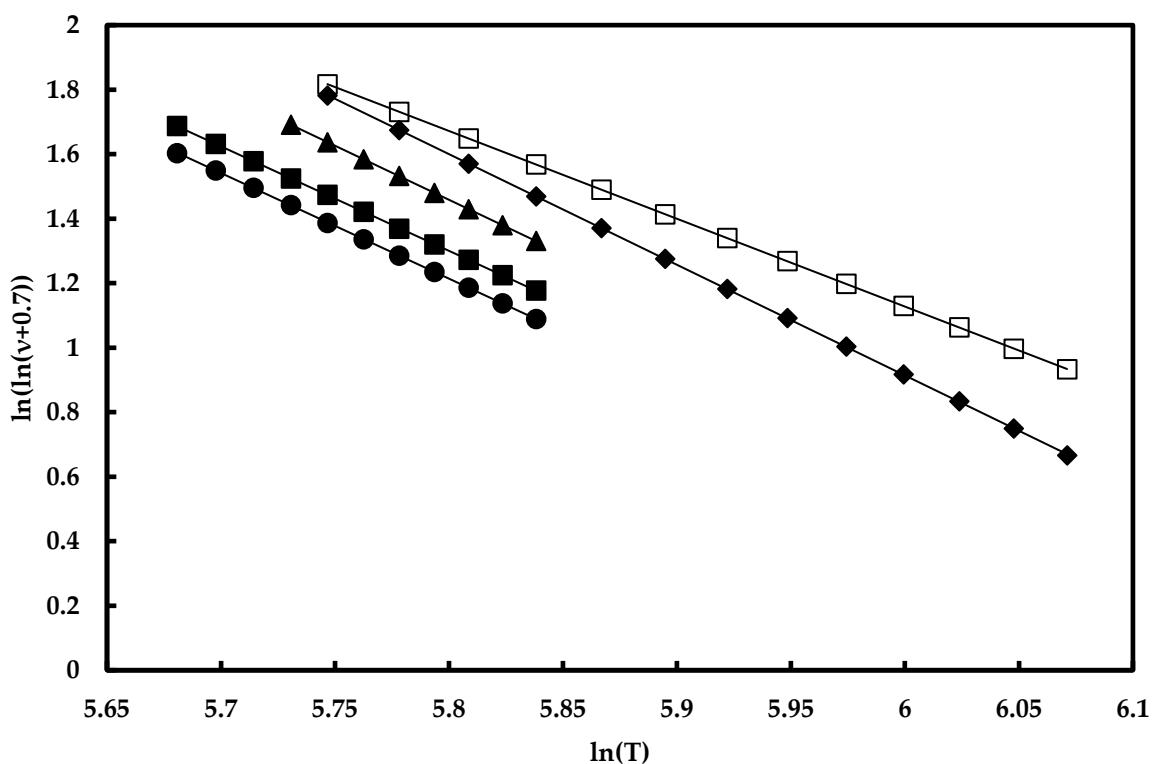


Figure IV. 23 : Corrélation par l'équation d'Ubbelohde-Walther de la viscosité cinématique de cinq huiles Fuchs. ■ : POE 80, ● : SE 55, ▲ : SE 170, ◆ : POE 380, □ : POE 520, lignes : Corrélation.

Tableau IV. 4 : Paramètres de l'équation d'Ubbelohde-Walther des huiles pures. Où σ 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 cinétique 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 cinétique de mélange et de l'énergie libre de Gibbs d'excès, nous calculons le paramètre σ 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).

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

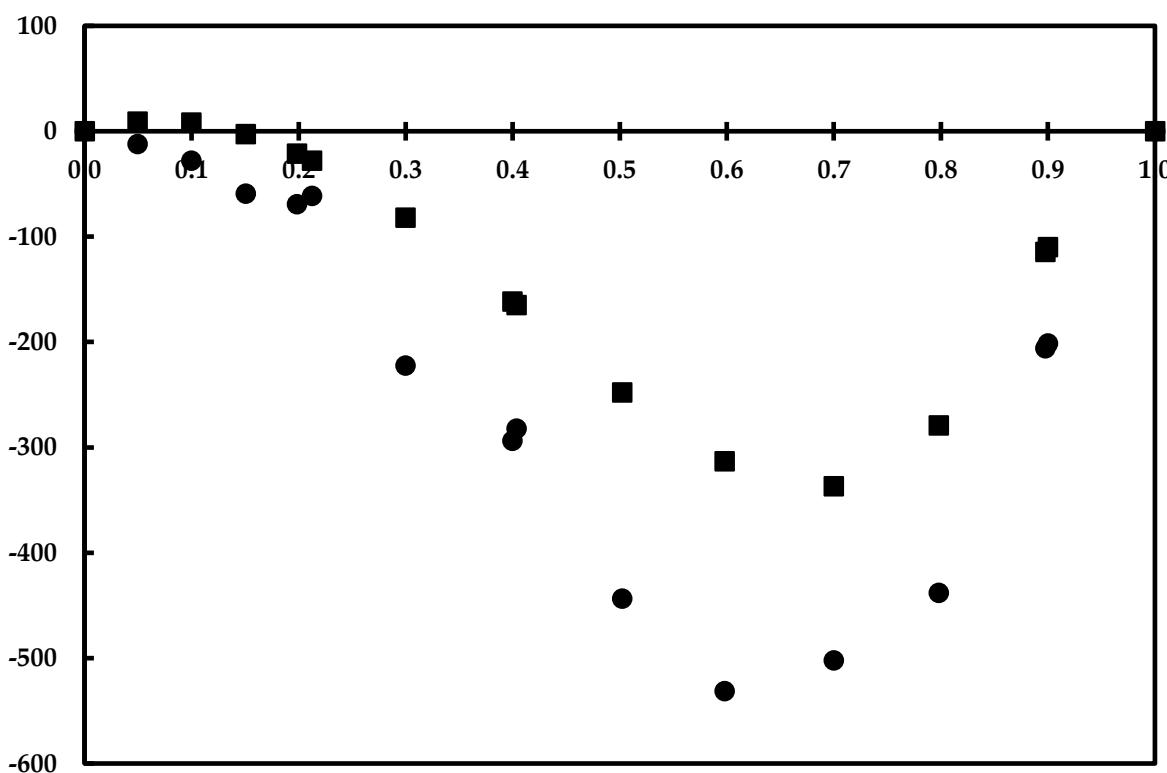


Figure IV. 24 : Énergie libre d'Helmholtz d'excès et énergie libre de Gibbs d'excès du système HFO-1336mzz(Z) à 278.15 K et 1 atm. ■ : G^E (d'après mesures), ● : A^E (d'après extrapolation avec le modèle de Yokozeki).

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 σ 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}	T	P	η	ρ	v
	<i>K</i>	<i>MPa</i>	<i>mPa.s</i>	<i>g.cm⁻³</i>	<i>mm^{2.s⁻¹}</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 (η, k=2) = 0.6 mPa.s, U(ρ, k=2) = 0.0003 g.cm⁻³, U(v, k=2) = 1 mm^{2.s⁻¹, U(T, k = 2) = 0.003 K, U(P, k = 2) = 0.005 MPa.}

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

Mesures			Calculs				
T K	X _{ref}	V _{exp} mm ^{2.s⁻¹}	V _{oil} mm ^{2.s⁻¹}	V _{ref} mm ^{2.s⁻¹}	V _{ID} mm ^{2.s⁻¹}	G ^E J.mol ⁻¹	σ
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

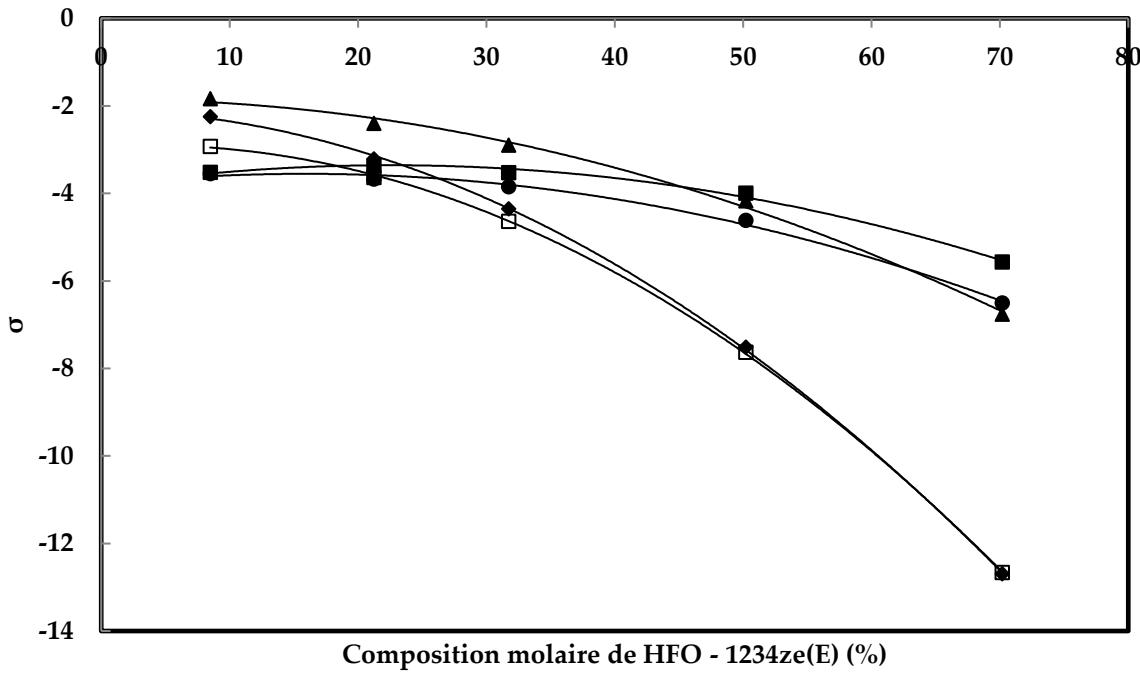


Figure IV. 25 : Coefficient de proportionnalité σ en fonction de la composition en HFO – 1234ze(E). ■ : 60°C, ● : 80°C, ▲ : 100°C, ◆ : 120°C, □ : 150°C.

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

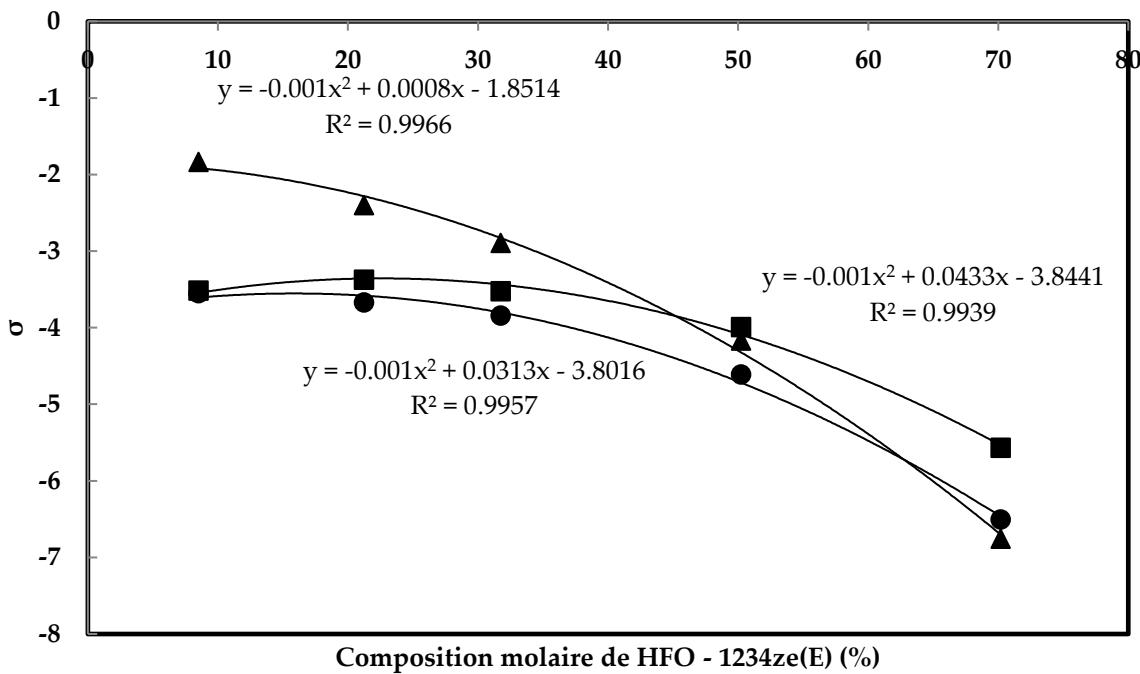


Figure IV. 26 : Coefficients de proportionnalité en fonction de la composition de HFO – 1234ze(E) pour des températures inférieures à la température critique du fluide frigorigène. ■ : 60°C, ● : 80°C, ▲ : 100°C.

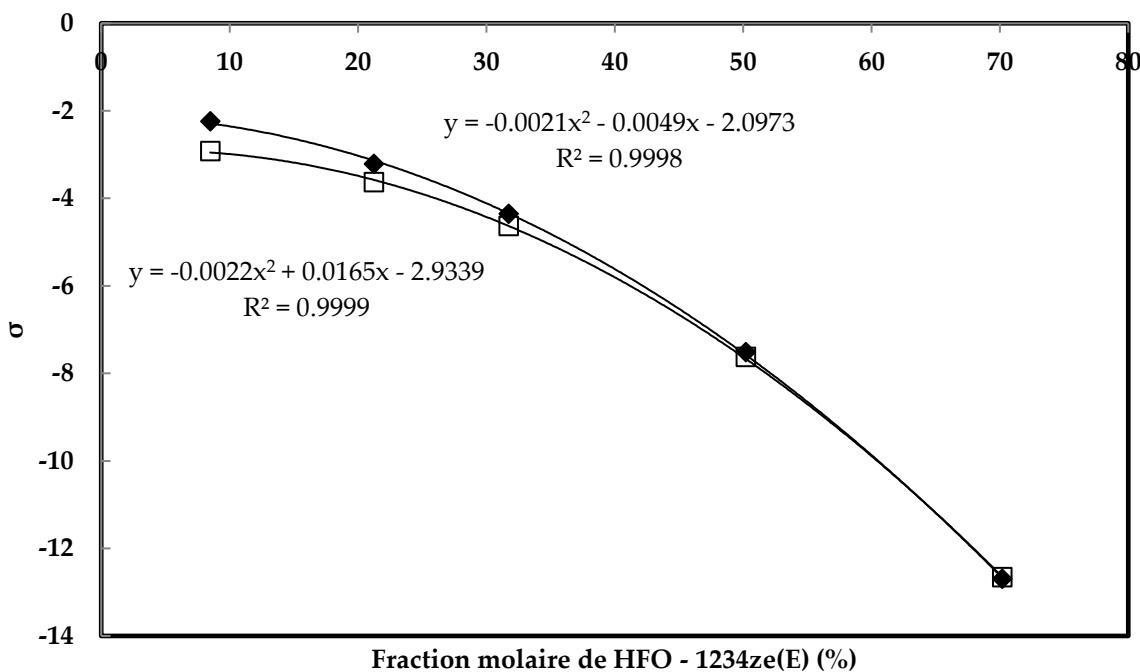


Figure IV. 27 : Coefficients de proportionnalité du mélange HFO-1234ze(E) – POE 380 en fonction de la composition de HFO – 1234ze(E) pour des températures supérieures à la température critique du fluide frigorigène. ◆ : 120°C, □ : 150°C.

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 σ 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}	T	P	η	ρ	v
	<i>K</i>	<i>MPa</i>	<i>mPa.s</i>	<i>g.cm⁻³</i>	<i>mm^{2.s⁻¹}</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

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

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

Mesures			Calculs				
T K	x _{ref}	v _{exp} mm ^{2.s⁻¹}	v _{oil} mm ^{2.s⁻¹}	v _{ref} mm ^{2.s⁻¹}	v _{ID} mm ^{2.s⁻¹}	G ^E J.mol ⁻¹	σ
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

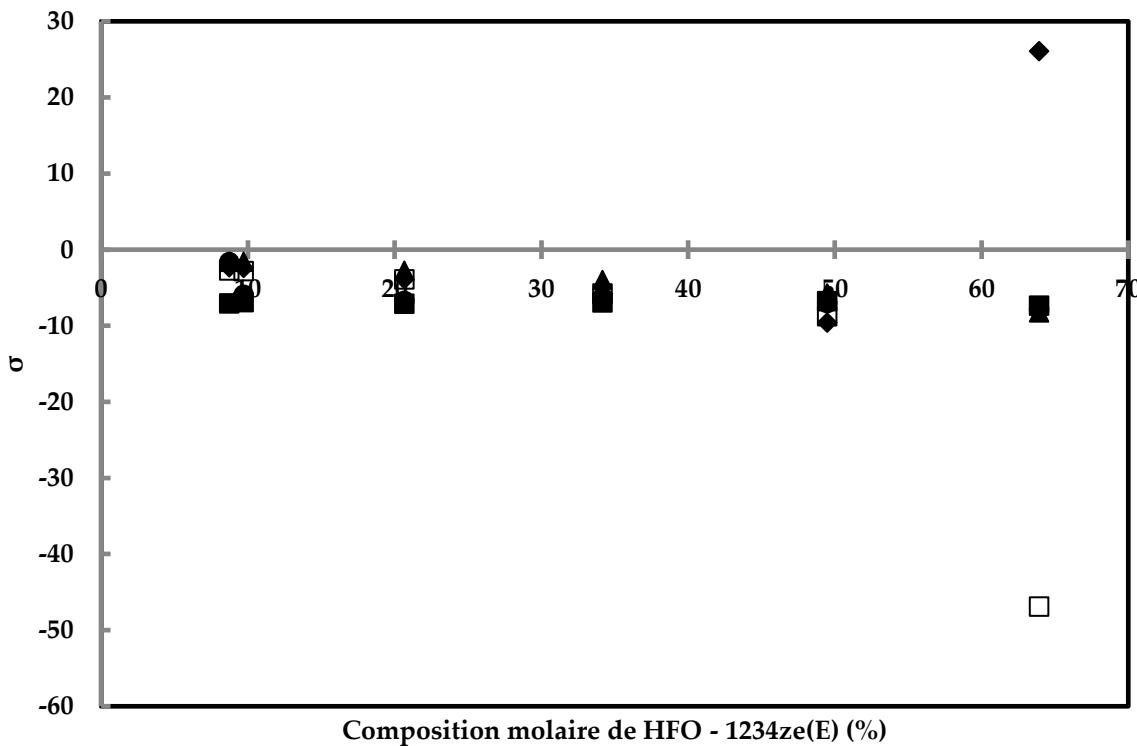


Figure IV. 28 : Coefficient de proportionnalité σ du mélange HFO-1234ze(E) – POE 520 en fonction de la composition en HFO – 1234ze(E). ■ : 60°C, ● : 80°C, ▲ : 100°C, ◆ : 120°C, □ : 150°C.

Le paramètre σ 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 σ . 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 σ 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 σ , 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 σ est identique, qu'elle que soit la température, lorsque la température est supérieure à la température critique du fluide frigorigène.

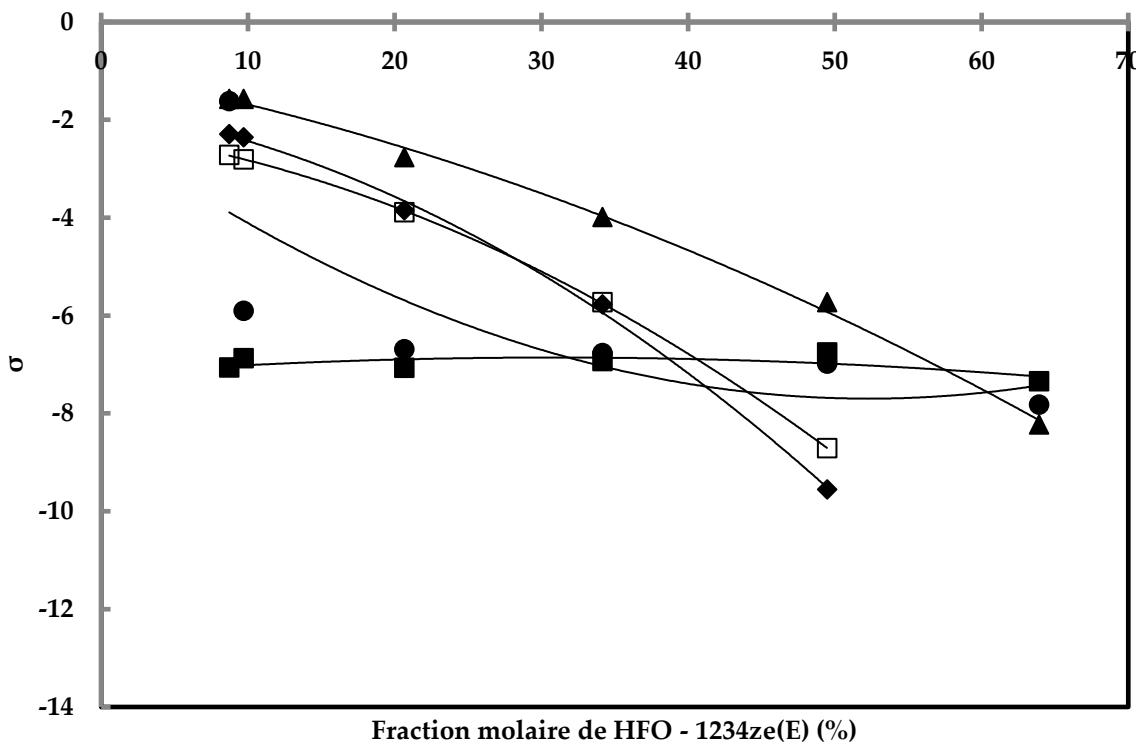


Figure IV. 29 : Coefficient de proportionnalité σ du mélange HFO-1234ze(E) – POE 520 en fonction de la composition en HFO – 1234ze(E). ■ : 60°C, ● : 80°C, ▲ : 100°C, ◆ : 120°C, □ : 150°C.

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'écartier 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.

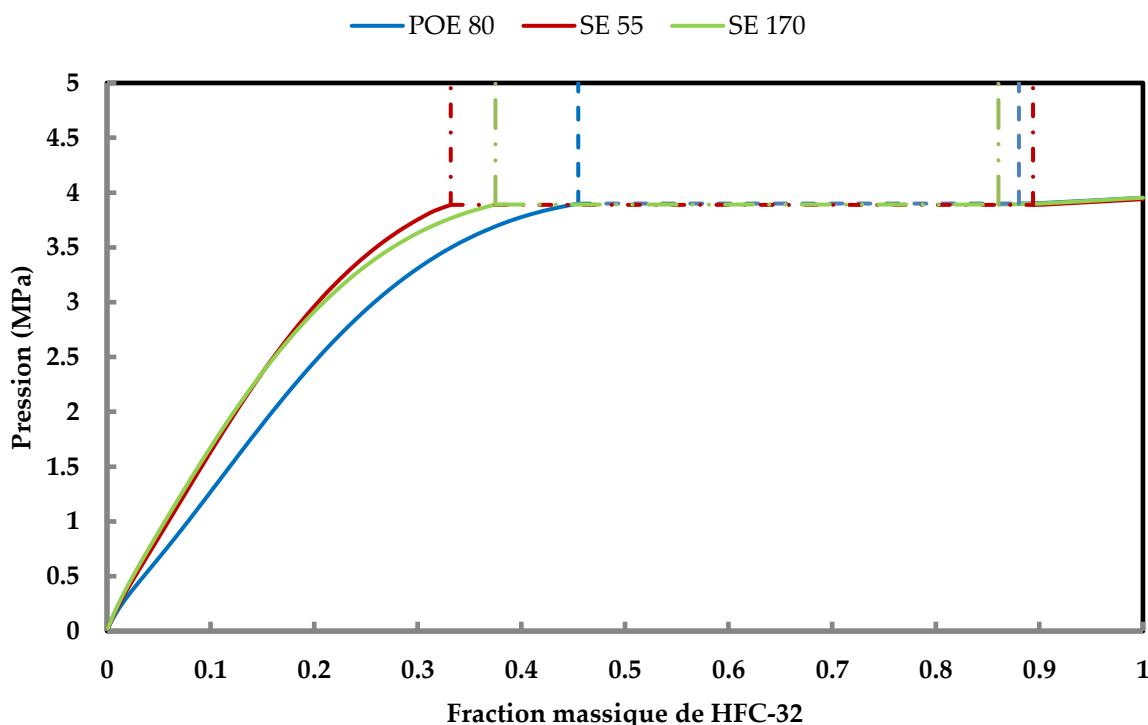


Figure IV. 30 : Comparaison de la solubilité du HFC – 32 dans 3 huiles de lubrification à 60°C. Pointillés : équilibre liquide-liquide.

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.

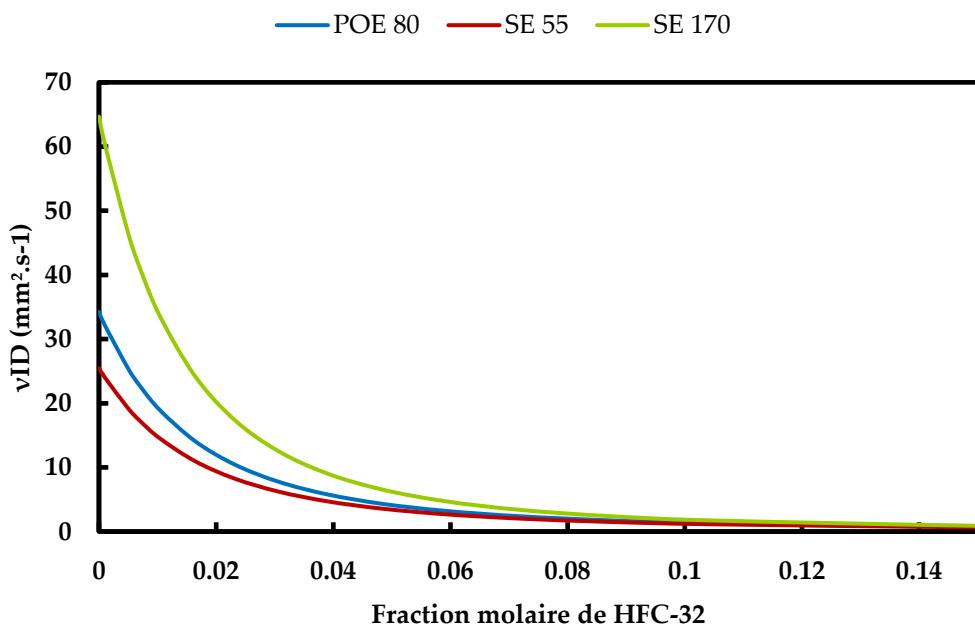


Figure IV. 31 : Viscosité cinématique de mélange idéal HFC-32 avec trois huiles.

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.

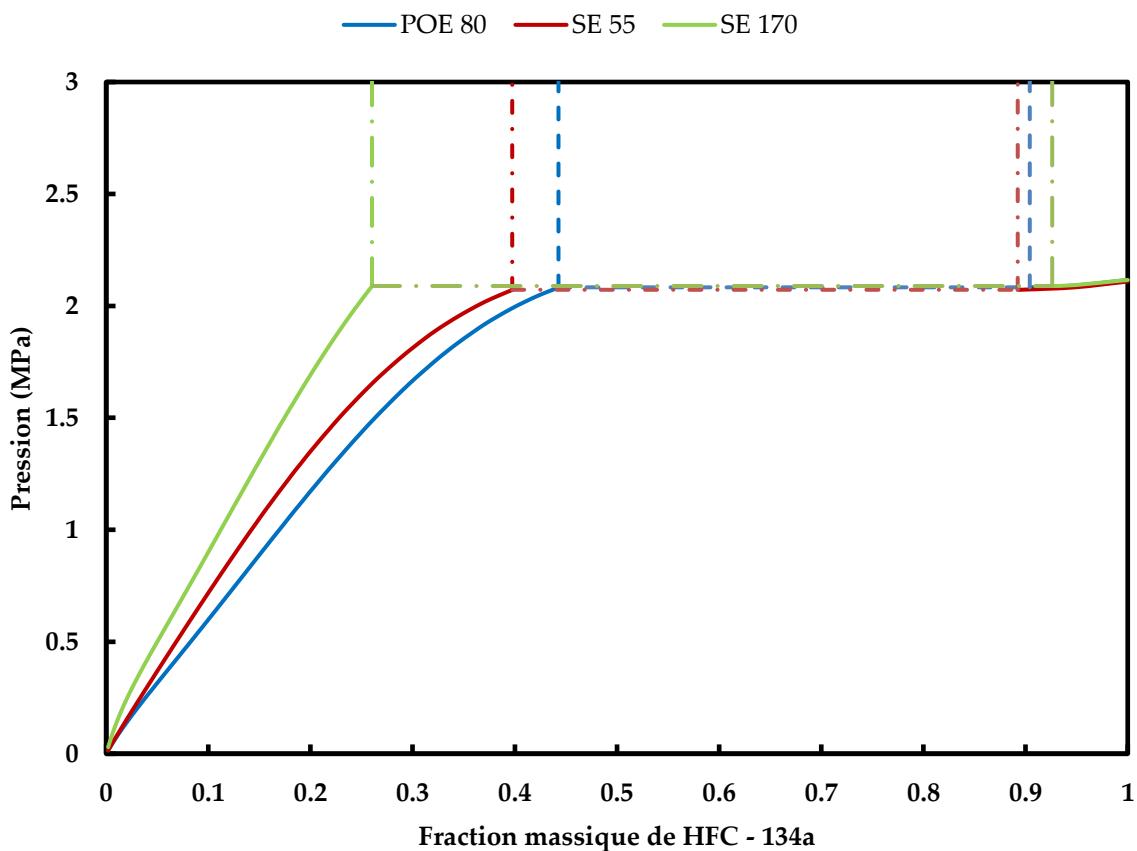


Figure IV. 32 : Comparaison de la solubilité du HFC-134a dans 3 huiles différentes à 70°C. Pointillés : équilibre liquide-liquide.

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 cinétique 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 cinétique est donc plus élevée.

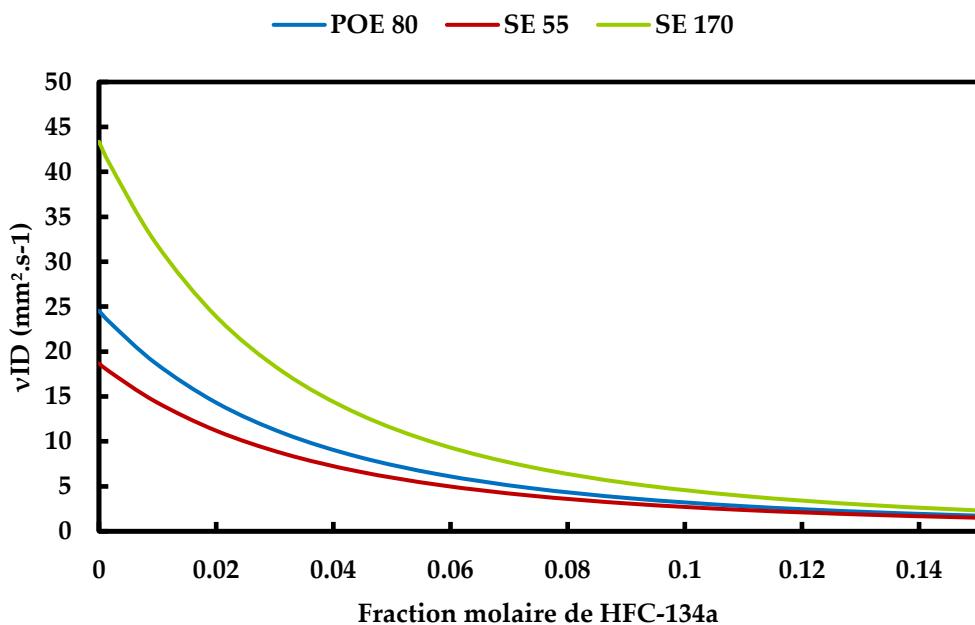


Figure IV.33 : Viscosité cinématique de mélange idéal du HFC-32 avec trois huiles.

iii. HFO-1234yf

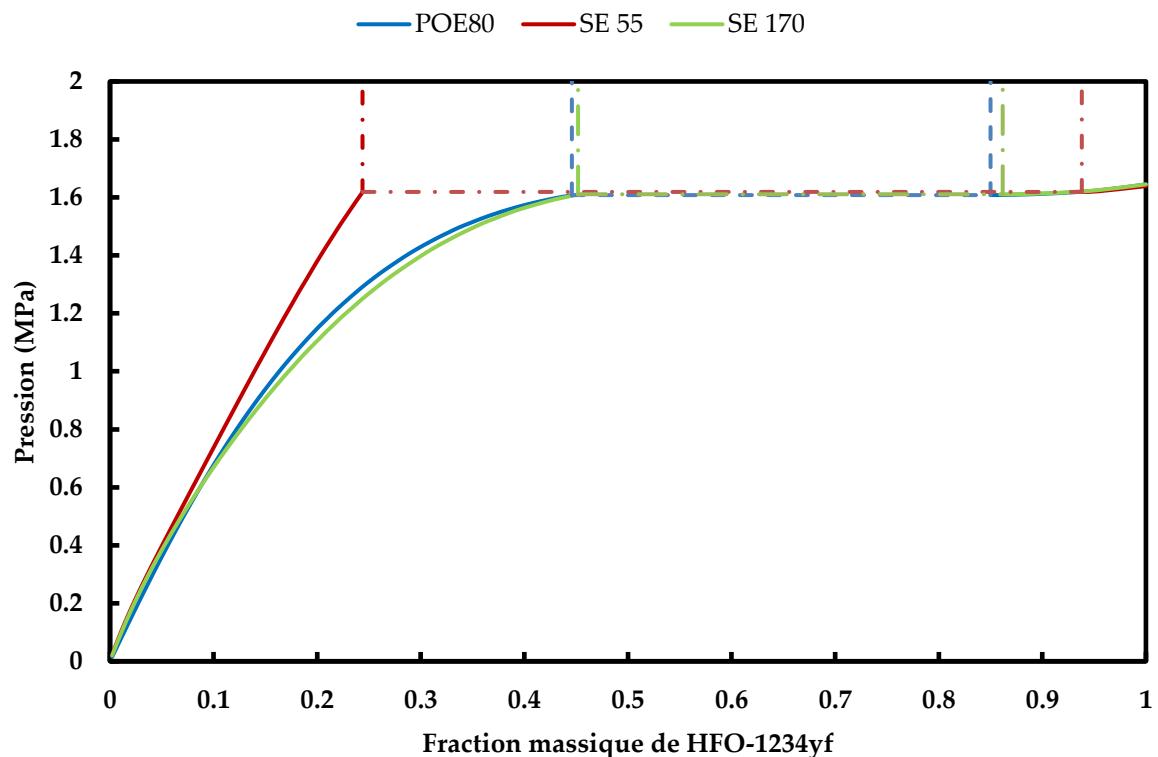


Figure IV.34 : Comparaison de la solubilité du HFO-1234yf dans 3 huiles différentes à 70°C. Pointillés : équilibre liquide-liquide.

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.

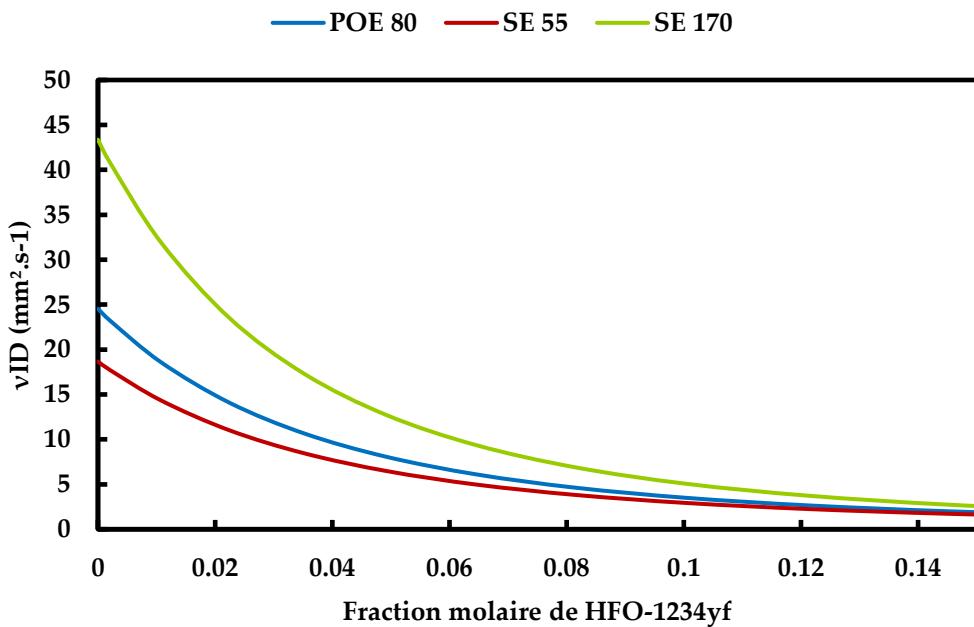


Figure IV. 35 : Viscosité cinématique de mélange idéal du HFO-1234yf avec trois huiles.

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

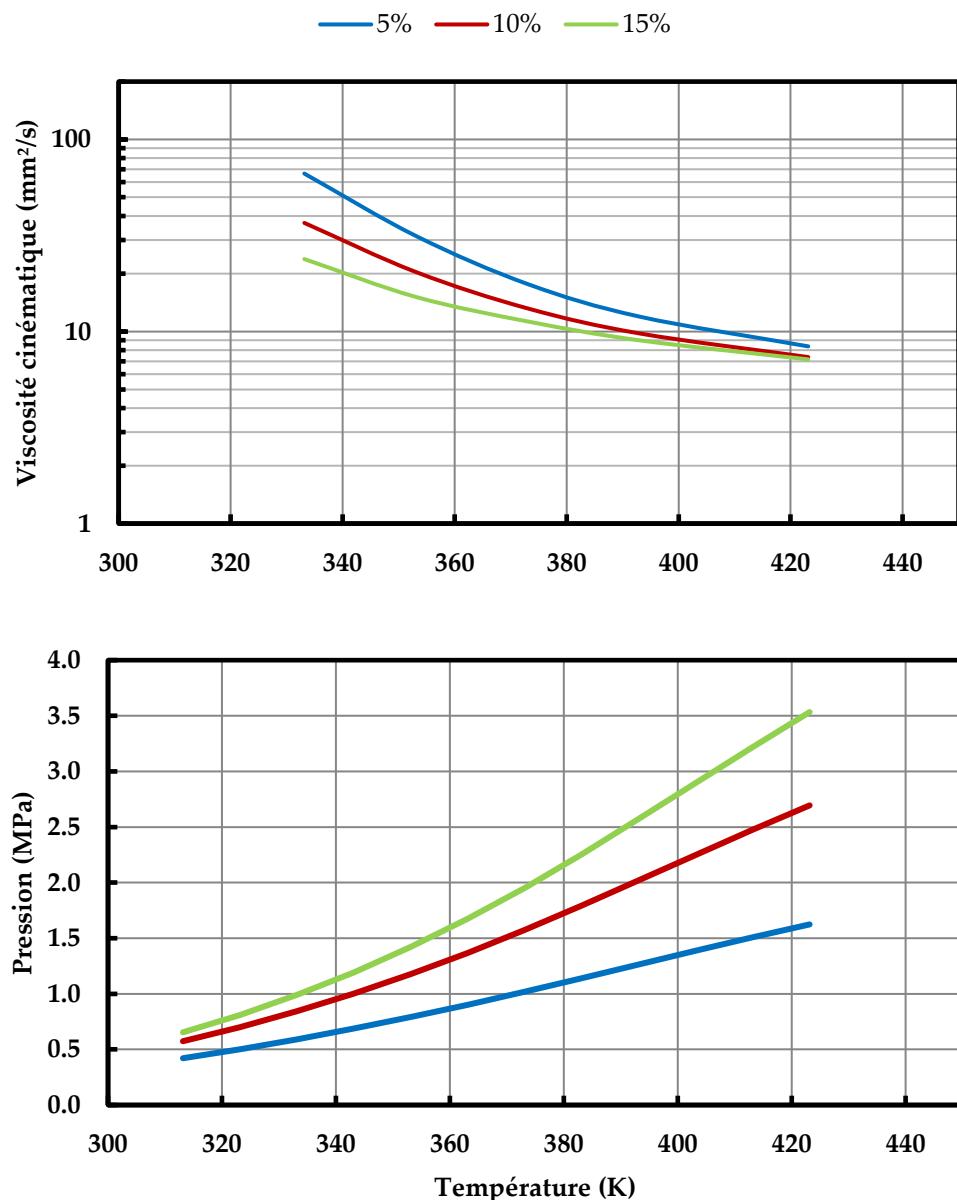


Figure IV. 36 : Diagramme de Daniel du mélange HFO-1234ze(E) – POE 380. En % massique de HFO – 1234ze(E). PIBs calculés à 80°C. $m_{ij} = -0.462054$, $l_{ij} = 0.298295$, $l_{ji} = 0.290373$, $f_{ij} = 1.32424$.

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 cinétique est comprise entre 10 et 20 mm².s⁻¹ pour un mélange avec l’huile POE 380.

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

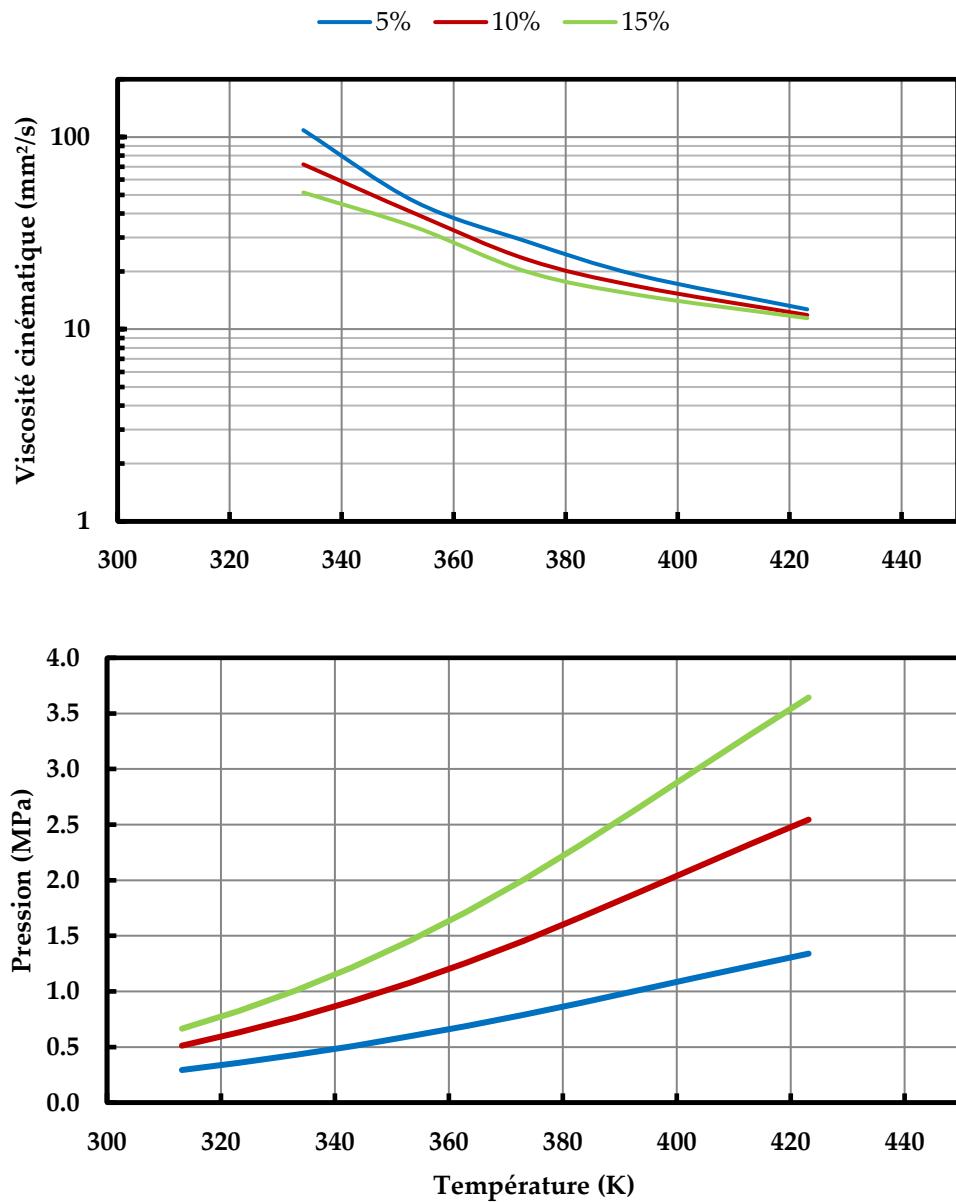


Figure IV. 37 : Diagramme de Daniel du mélange HFO-1234ze(E) – POE 520. En % massique de HFO – 1234ze(E). PIBs calculés à 80°C. $m_{ij} = -0.46219$, $l_{ij} = 0.316924$, $l_{ji} = 0.319084$, $f_{ij} = 1.31143$.

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 cinétique du mélange, dans ces conditions, se situe entre 20 et 30 mm².s⁻¹.

Note : On remarque un pincement entre les viscosités cinématiques de mélange autour de 353 K. Il est dû au calcul du paramètre σ (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 représentants 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.

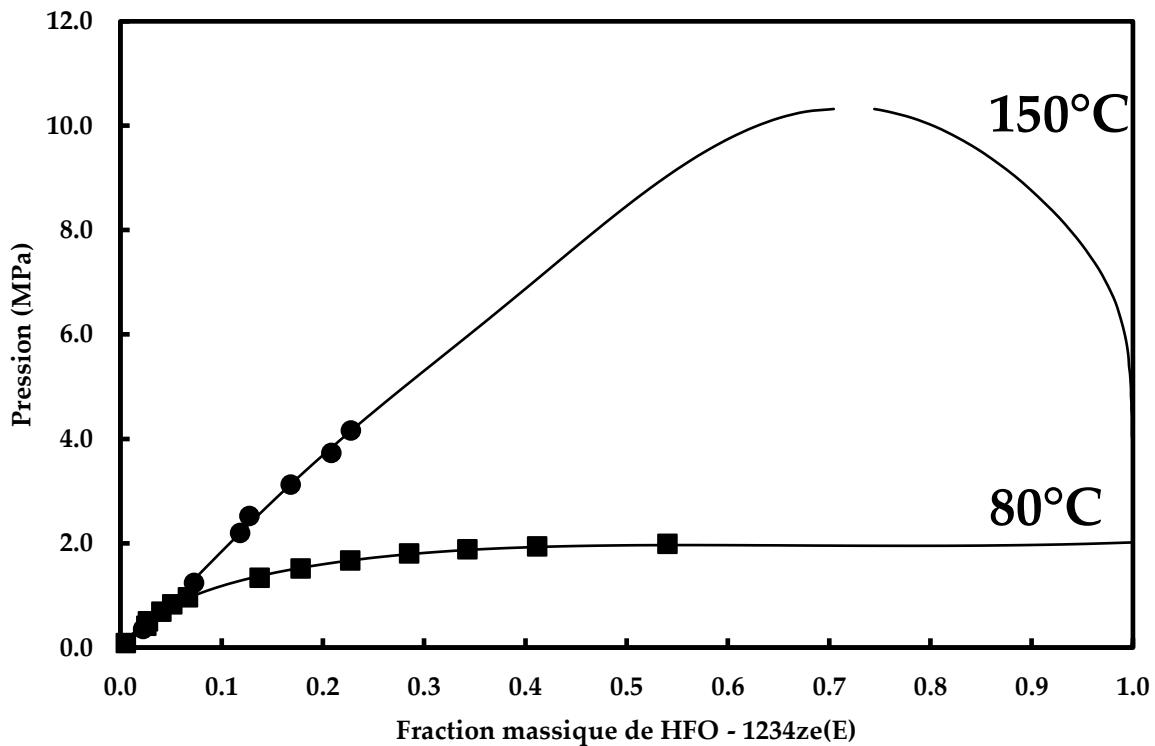


Figure IV. 19 : Diagrammes de phases du mélange HFO-1234ze(E) – POE 380 à 80 et 150 °C. Points : mesures, lignes : modèle.

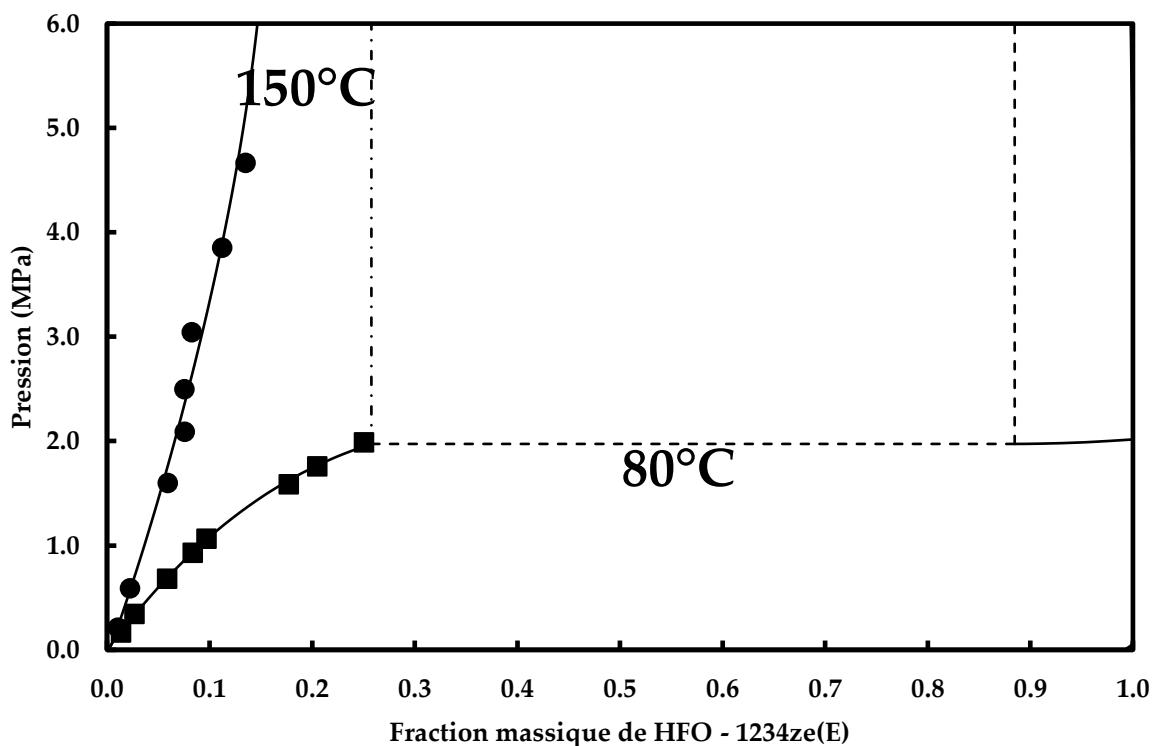


Figure IV. 21: Diagrammes de phases du mélange HFO-1234ze(E) – POE 520 à 80 et 150 °C. Points : mesures, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

Nous nous intéressons au point le plus froid du circuit de la pompe à chaleur (66.5°C et 14.86 bar), afin de vérifier que la viscosité cinématique liquide n'est pas trop élevée, ce qui pourrait provoquer des bouchons et des engorgements. Ces conditions ne sont pas modélisées ici, nous avons utilisé les PIBs des mélanges HFO-1234ze(E) – POE 380 et HFO-1234ze(E) – POE 520 à 80°C pour calculer l'équilibre de phases de ces mélanges à 66.5°C (Figure IV. 38 et Figure IV. 39). On remarque que ces deux mélanges forment un équilibre liquide-liquide autour de 14.5 bar.

A 339.65 K et 14.86 bar, les mélanges HFO-1234ze(E) – POE 380 et HFO-1234ze(E) – POE 520 forment un mélange composé à plus de 99% massique de fluide frigorigène. A cette composition, la viscosité cinématique du mélange sera très basse et ne posera pas de problèmes d'écoulement. Cependant, s'agissant d'une extrapolation des PIBs, une étude plus approfondie peut s'avérer être nécessaire pour s'assurer qu'aucun équilibre liquide-liquide ne se forme dans les tubulures de l'évaporateur.

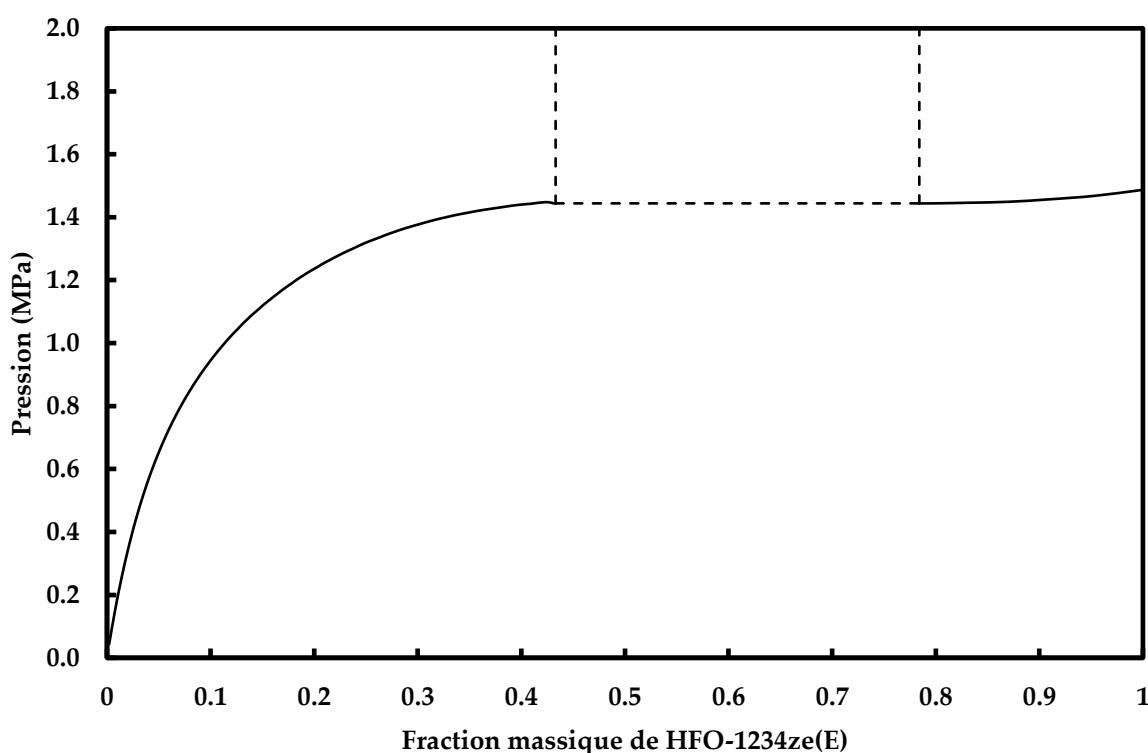


Figure IV. 38 : Extrapolation de l'équilibre de phase du mélange HFO-1234ze(E) – POE 380 à 339.65 K. Pointillés : équilibre liquide-liquide.

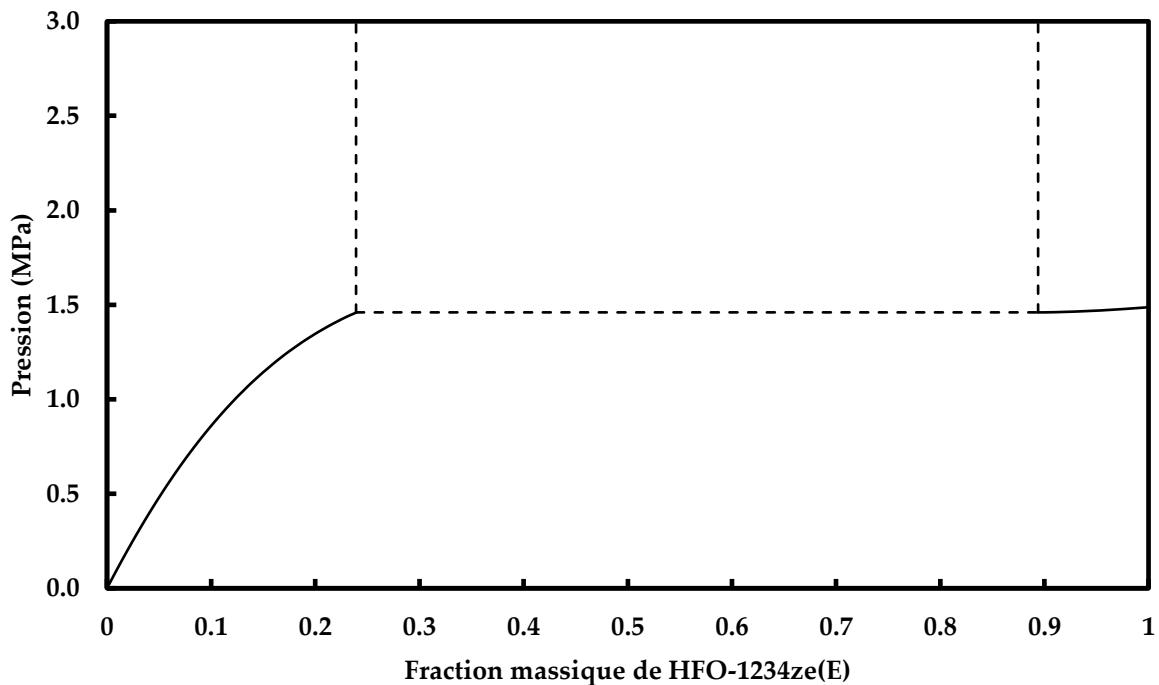


Figure IV. 39 : Extrapolation de l'équilibre de phase du mélange HFO-1234ze(E) – POE 520 à 339.65 K.
Pointillés : équilibre liquide-liquide.

La lubrification du compresseur est vitale pour tout le système de pompe à chaleur. Le premier critère de sélection est donc d'obtenir un mélange fluide frigorigène-huile de lubrification dont la viscosité cinématique permet une lubrification suffisante du compresseur, dans les conditions de fonctionnement de la pompe à chaleur.

Le deuxième critère est la présence d'un équilibre liquide-liquide dans le cycle de la pompe à chaleur, notamment au point le plus froid. Les deux mélanges étudiés montrent des diagrammes de phases similaires à ces conditions.

Le troisième critère est la disponibilité de l'huile de lubrification. L'huile POE 520 est difficile à obtenir car elle n'est pas encore disponible commercialement, contrairement à l'huile POE 380 qui est disponible à la vente en Allemagne.

Notre recommandation est d'utiliser l'huile POE 520 qui, bien que plus difficile à obtenir pour le moment, est plus adaptée à la lubrification du compresseur que l'huile POE 380.

Remarque : Les critères de stabilité thermique et chimique, de phénomènes de moussage (liés à la tension de surface), de toxicité sortent du cadre de cette thèse et ne sont pas considérés dans la sélection de l'huile.

5. Discussions

Dans cette partie nous abordons les résultats obtenus (solubilité et viscosité cinématique).

Choix des modèles d'équilibre de phases et de viscosité cinématique

Nous avons choisi le modèle développé par Yokozeki pour calculer les équilibres de phases des mélanges fluides frigorigènes – huiles de lubrification car ses publications ont montré une bonne corrélation des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide sur des mélanges de même type.

Les règles de mélange utilisées prennent en compte la différence de taille importante entre les molécules de fluide frigorigène et d'huile de lubrification, qui est caractéristique de tels mélanges.

De plus, l'utilisation du même modèle pour représenter la phase liquide et la phase vapeur (modélisation ϕ - ϕ) permet d'assurer la continuité des calculs autour du point critique. Les conditions de température et de pression étudiées nous amènent à calculer des équilibres de phase dans cette région, et cette approche symétrique nous paraît adaptée.

Quant au modèle d'Eyring, il permet de calculer la viscosité cinématique d'un mélange à partir de la viscosité cinématique du mélange idéal et d'une énergie d'activation accessible à partir de l'énergie libre de Gibbs d'excès, calculée en même temps que les équilibres de phases par le modèle de Yokozeki.

Contrairement aux corrélations, qui peuvent être utilisées pour calculer la viscosité cinématique de mélange, le modèle d'Eyring intègre des phénomènes physiques, à travers l'énergie d'activation et la théorie des trous.

Le couplage de ces deux modèles pour tracer les diagrammes de Daniel est à mettre en parallèle avec le dispositif expérimental développé. Ce dernier permet de mesurer, en même temps, toutes les données nécessaires pour tracer un diagramme de Daniel et pour alimenter les modèles de Yokozeki et d'Eyring.

Ainsi, le couplage du dispositif expérimental et des modèles de Yokozeki et d'Eyring forme un ensemble permettant de réduire le nombre de mesures nécessaires au traçage d'un diagramme de Daniel.

Paramètres d'interaction binaires

Le modèle de Yokozeki, utilisé pour calculer la solubilité de mélange, dispose de 4 paramètres d’interactions binaires (PIBs).

Le nombre élevé de PIBs engendre des situations où plusieurs jeux de PIBs différents permettent de bien corréliser la solubilité du mélange fluide frigorigène – huile de lubrification. Afin de sélectionner un seul jeu de PIBs, il est nécessaire de complexifier la fonction objectif utilisée pour calculer ces PIBs. La fonction objectif utilisée dans cette thèse n'est composée que de la pression d'équilibre du mélange (équation IV-12). L'ajout des masses volumiques de mélange par exemple, pourrait permettre d'obtenir un seul jeu de PIBs.

$$F_{obj} = \sum_{i=0}^N \frac{(P_{exp,i} - P_{calc,i})^2}{P_{exp,i}} \quad \text{IV-12}$$

Où $P_{exp,i}$ est la pression d'équilibre expérimentale de la i-ème donnée, $P_{calc,i}$ est la pression d'équilibre calculée de l'ième donnée et N est le nombre de données.

Lorsque les calculs concernent des isothermes subcritiques et supercritiques (températures inférieure et supérieure respectivement à la température critique du fluide frigorigène), nous n'avons pas pu appliquer cette procédure. Nous avons donc retiré cette contrainte et deux jeux de PIBs différents sont utilisés (un pour les isothermes subcritiques et un pour les isothermes supercritiques).

Remarque : Le mélange HFC-134a – SE 170 est le seul mélange que nous n'avons pas pu corrélérer en gardant les premiers PIBs constants. On remarque quatre points expérimentaux pour lesquels la pression de bulle à 70°C est plus basse que celle à 60°C (Figure IV. 10). Ces deux mesures peuvent être dues à des erreurs expérimentales dues à une mauvaise appréciation de la quantité de fluide frigorigène absorbée dans l'huile. Cependant, la corrélation des données expérimentales a pu être faite de manière satisfaisante ($AAD < 5\%$) en utilisant deux jeux de PIBs différents.

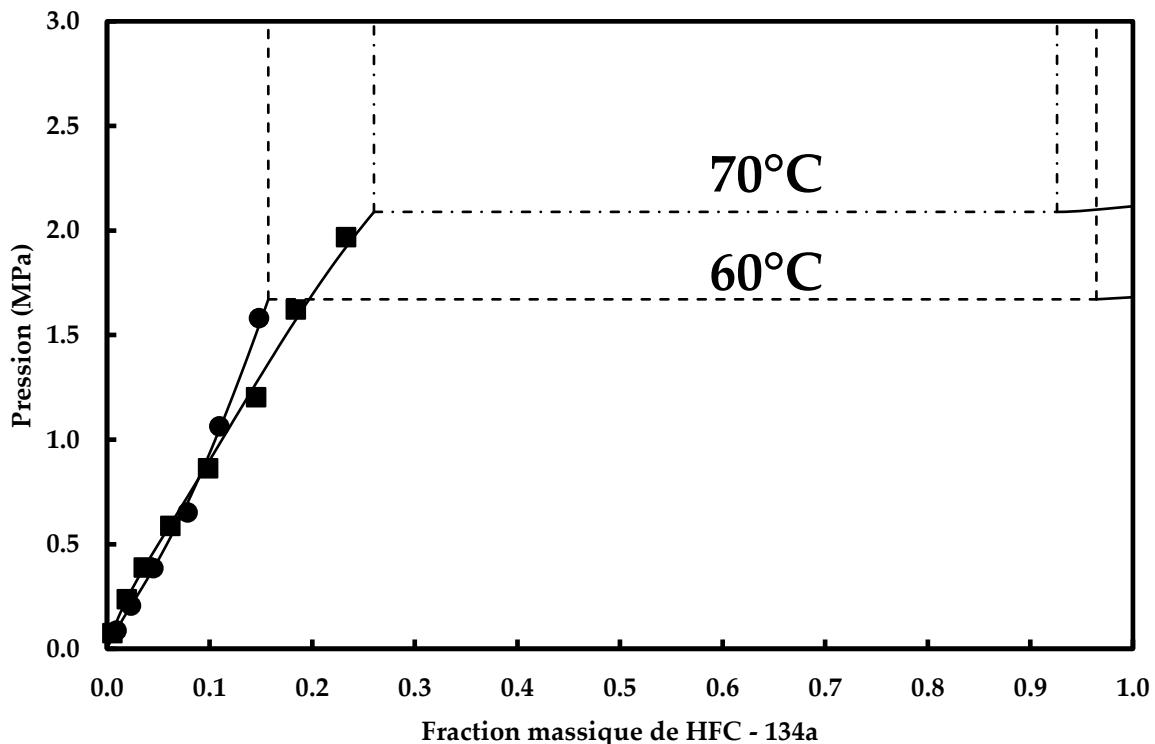


Figure IV. 10 : Diagrammes de phases du mélange HFC-134a – SE 170 à 60 et 70 °C. ■ : 60°C, ● : 70°C, lignes : modèle, pointillés : équilibre liquide-liquide.

Dépendance à la température

Le modèle de Yokozeki définit le PIB f_{ij} comme une fonction de la température et du mélange étudié, les trois autres, m_{ij} , l_{ij} , l_{ji} , étant dépendants du mélange seulement. Pour correspondre à ces définitions, lors du calcul des PIBs, nous avons gardés constants les trois premiers PIBs (m_{ij} , l_{ij} , l_{ji}) pour un mélange donné, et nous avons fait varier le dernier PIB (f_{ij}) avec la température. Cette procédure est répétée pour toutes les températures afin de déterminer le jeu de PIBs minimisant les écarts avec les mesures de solubilité. Les PIBs donnés dans le tableau 18 sont ceux présentant les déviations les plus faibles pour chacune des températures.

En appliquant cette procédure, la corrélation des données expérimentales n'est pas toujours satisfaisante ($AAD > 5\%$), particulièrement lorsque les calculs concernent plus de deux isothermes. Le calcul des PIBs sans la contrainte de constance, définie dans le paragraphe précédent, est tout à fait satisfaisant pour la plupart des systèmes à toutes les températures ($AAD < 5\%$).

Il est donc possible que f_{ij} ne soit pas le seul PIB dépendant de la température.

Si l'objectif est de calculer les équilibre de phases des mélanges fluide frigorigène – huile de lubrification, le modèle de Yokozeki n'est peut-être pas le modèle le plus

adapté. D'une part à cause du grand nombre de PIBs et d'autre part à cause de la dépendance en température probable de plusieurs PIBs.

Nombre de mesures

Les mesures des mélanges HFO-1234ze(E) – POE 380/POE520 ont été effectuées à une seule température subcritique (relativement au fluide frigorigène) et à une seule température supercritique (relativement au fluide frigorigène). Pour tracer les diagrammes de Daniel, nous avons utilisé un seul jeu de PIBs pour toutes les températures subcritiques et un autre jeu de PIBs pour toutes les températures supercritiques (Figure IV. 40).

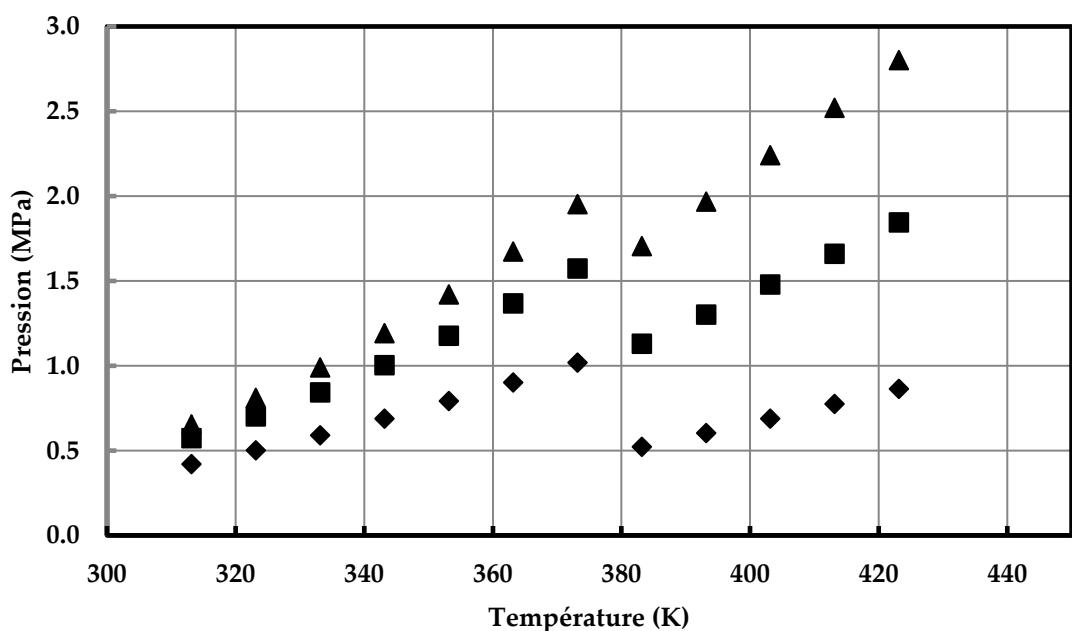


Figure IV. 40 : Solubilité calculée du mélange HFO-1234ze(E) – POE 380. ■ : 5%, ▲ : 10%, ◆ : 15%. En % massique de HFO-1234ze(E).

Cette méthode provoque une discontinuité, notamment de la solubilité du mélange, due au changement de PIBs aux températures supercritiques.

Il est nécessaire d'effectuer plus de mesures aux températures subcritiques et supercritiques pour pouvoir corréler le PIB f_{ij} et assurer une continuité des résultats. Le modèle de Yokozeki n'est peut-être pas le plus adapté au calcul des diagrammes de Daniel, notamment lorsque l'étude dépasse la température critique du fluide frigorigène.

Viscosité cinématique

Les coefficients σ , intervenant dans le calcul de la viscosité cinématique, calculés pour les mélanges HFO-1234ze(E) – POE 380 et POE 520 évoluent en fonction de la composition molaire en fluide frigorigène, et en fonction de la température. La dépendance à la température peut être due à l'absence de dépendance en température des PIBs du modèle choisi pour calculer la solubilité des fluides frigorigènes dans les huiles. La dépendance en température des PIBs a pu se reporter sur le paramètre σ .

Autres fluides frigorigènes

Le fluide frigorigène d'intérêt pour le projet TRANSPAC étant le HFO-1234ze(E), nous n'avons pas effectué de mesures de viscosité cinématique avec les autres fluides frigorigènes. Pour sélectionner une huile adaptée à ces fluides frigorigènes, les mesures de viscosité cinématique de mélange et les diagrammes de Daniel sont nécessaires.

Le choix du HFO-1234ze(E) pour la pompe à chaleur du projet TRANSPAC et les températures et pressions fixées imposent l'utilisation d'un cycle transcritique et l'étude des mélanges fluide frigorigène – huile de lubrification à des températures supercritiques (relativement au fluide frigorigène).

L'utilisation d'un autre fluide frigorigène que le HFO-1234ze(E) pourrait amener à l'utilisation d'un cycle subcritique ou supercritique. Dans ces deux cas, le problème évoqué précédemment, d'évolution des PIBs en fonction de la nature des équilibres mis en jeu (équilibre liquide-vapeur ou liquide-supercritique) n'aurait pas lieu d'être.

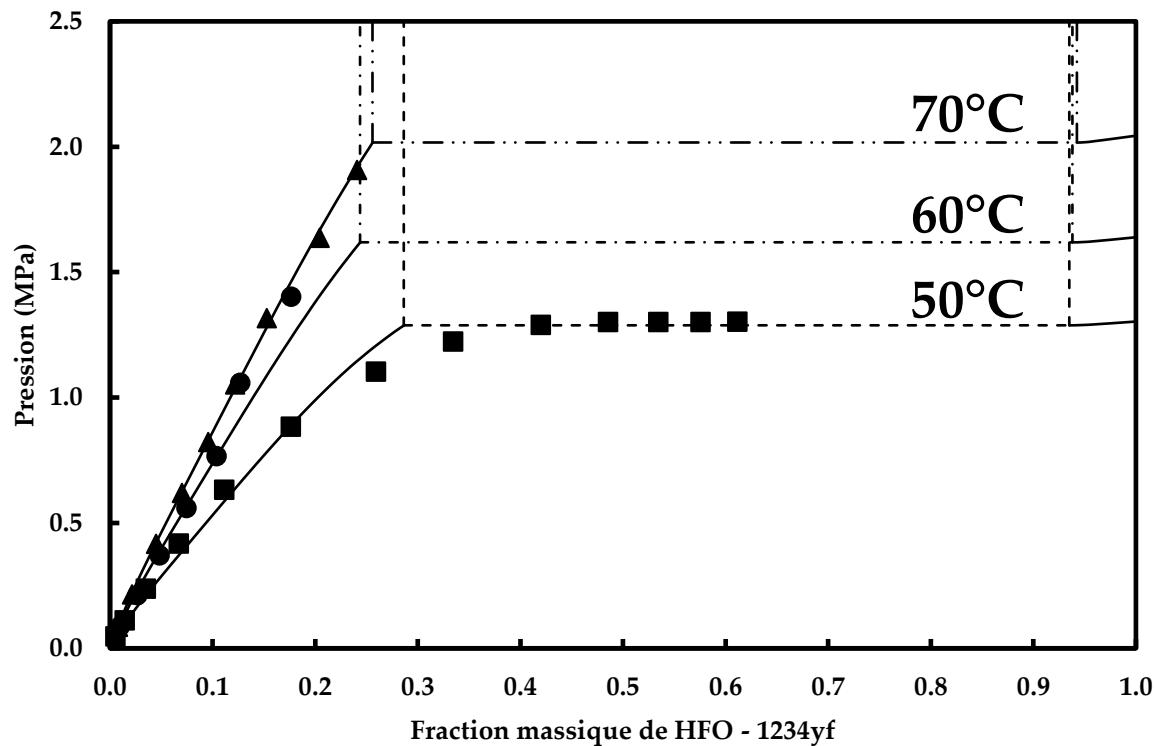
Quel que soit le fluide frigorigène et le cycle (subcritique, transcritique ou supercritique) étudiés, il est nécessaire d'effectuer plus de mesures de solubilité. Il est aussi, peut-être, envisageable de changer d'équation d'état pour calculer la solubilité des fluides frigorigènes dans les huiles de lubrification.

Équilibre liquide-liquide-vapeur

Dans certains cas, l'équilibre liquide-liquide-vapeur est difficile à déterminer visuellement, notamment à cause de la couleur des deux phases liquides qui est très proche et de l'interface peu visible.

Des cas arrivent où les données mesurées semblent se trouver à l'équilibre liquide-liquide-vapeur (Figure IV. 12 ci-dessous). En effet, la pression du système n'augmente plus avec l'introduction de fluide frigorigène. Cet effet peut aussi être dû au bouchage du capteur de pression. L'effet résultant serait le même, à savoir que l'introduction de fluide frigorigène n'augmente pas la pression du système (car le

capteur de pression est bloqué). L'augmentation du diamètre du capteur de pression pourrait y remédier.



Conclusions et perspectives

L'objectif de cette thèse est de proposer une approche expérimentale et un travail de modélisation pour faciliter la sélection d'une huile de lubrification pour les systèmes de réfrigération et les pompes à chaleur.

Les diagrammes de Daniel sont les outils privilégiés pour la sélection des huiles de lubrification lorsqu'elles peuvent former un mélange avec un fluide frigorigène (systèmes de réfrigération, ORC, pompes à chaleur).

Durant cette thèse nous avons développé un dispositif expérimental pour déterminer la solubilité d'un fluide frigorigène dans une huile de lubrification, et pour mesurer la viscosité cinématique à travers la viscosité dynamique et la masse volumique. Les données mesurées servent à alimenter un modèle de solubilité et un modèle de viscosité cinématique de mélange.

Nous pensons que l'utilisation de modèles adaptés peut permettre de faciliter cette sélection en réduisant le nombre de mesures devant être effectuées. De plus, un outil développé doit permettre de créer une base de données pour les systèmes déjà étudiés, qui s'enrichira au fur et à mesure. La sélection de l'huile la plus adaptée à la pompe à chaleur développée pour le projet TRANSPAC constitue une démonstration de la validité de l'ensemble constitué des modèles et du dispositif expérimental décrit dans cette thèse.

Nous avons présenté le dispositif expérimental, composé d'une cellule d'équilibre liquide-vapeur, d'un densimètre, d'un viscosimètre et d'une pompe de circulation. L'étalonnage de chacun de ces appareils et les incertitudes associées sont détaillés dans le chapitre II. Bien que l'équipement ait été prévu pour déterminer la solubilité et la viscosité cinématique simultanément, il ne permet pas actuellement de le faire à cause de l'inclusion de la pompe centrifuge. Les mesures ont été effectuées séparément ; la cellule d'équilibre liquide-vapeur a permis de déterminer la solubilité du fluide frigorigène dans l'huile de lubrification ; le densimètre et le viscosimètre ont permis de calculer la viscosité cinématique.

Les solubilités des fluides frigorigènes HFC-32, HFC-134a, HFO-1234yf, HFO-1234ze(E) sont déterminées dans les huiles POE 80, SE 55 et SE 170. De même, les solubilités du HFC-1233zd(E) et HFC-1336mzz(Z) sont calculées dans l'huile SE 220.

Nous avons mesuré la viscosité cinématique des mélanges HFO-1234ze(E) – POE 380 et HFO-1234ze(E) – POE 520.

Le modèle de Yokozeki, utilisé pour calculer la solubilité, permet aussi de calculer l'énergie libre de Gibbs d'excès. Cette énergie est un paramètre important du modèle d'Eyring qui nous permet de calculer la viscosité cinématique de mélange. Ce couple de modèles s'adapte bien au dispositif expérimental pour former un ensemble cohérent pour tracer les diagrammes de Daniel.

Cependant, la sélection d'une huile de lubrification peut se faire sans diagramme de Daniel. Nous avons vu que les propriétés les plus importantes sont la viscosité cinématique du lubrifiant du compresseur (mélange fluide frigorigène-huile de lubrification dans la plupart des cas), la solubilité du fluide frigorigène dans l'huile de lubrification et la miscibilité entre les deux. On peut déjà éliminer les huiles qui ne sont pas adaptées à un système si leur viscosité cinématique n'est pas assez élevée à la température d'utilisation. La valeur seuil est déterminée par le fabricant du compresseur. Puis, une fois les mesures de solubilité effectuées, on peut éliminer les huiles qui forment des équilibres liquide-liquide-vapeur avec le fluide de travail aux conditions de pression et de température rencontrées dans le système. Puis, nous pouvons calculer la viscosité cinématique du mélange idéal, qui sera, pour les systèmes étudiés, plus basse que la viscosité cinématique du mélange réel. Les mélanges dont la viscosité cinématique du mélange idéal est supérieure à la valeur seuil seront adaptés. La dernière opération est la mesure des viscosités cinématiques de mélanges retenus. Nous pouvons alors affiner la sélection des couples fluide frigorigène – huile de lubrification pour sélectionner le plus adapté au système étudié.

Le travail accompli pendant cette thèse peut être poursuivi, à la fois en termes de mesures et de modèles utilisés.

Plus de mesures de solubilité peuvent être effectuées, notamment pour les mélanges HFO-1234ze(E) – POE 380 et HFO-1234ze(E) – POE 520. Si nous mesurions deux isothermes supplémentaires à des températures inférieures à la température critique du fluide frigorigène et deux isothermes à des températures supérieures, nous pourrions nous faire une meilleure idée de l'évolution des PIBs en fonction de la température. Les diagrammes de Daniel obtenus pour ces deux mélanges seraient alors plus précis.

Des mesures avec d'autres huiles peuvent aussi être envisagées. Il est possible qu'une huile, de type PAG par exemple, soit aussi efficace que les huiles POE 380 et POE 520

à un prix plus abordable, ou tout du moins, une disponibilité commerciale plus étendue.

D'autres modèles peuvent être utilisés pour le calcul de la solubilité. Nous pourrions essayer d'utiliser un modèle ne possédant qu'un paramètre d'interaction binaire, de type Peng-Robinson (Peng and Robinson, 1976) ou SRK (Soave, 1972) avec une règle de mélange classique.

La continuité du travail accompli ici, passe aussi par la mise au point du dispositif expérimental, pour qu'il puisse fonctionner dans son ensemble. Nous rappelons que le problème vient de l'intégration de la pompe de circulation aux autres éléments du dispositif expérimental. Quel que soit le protocole expérimental utilisé, il semble que la pompe se décharge dans la cellule d'équilibre. Il est possible que le fait de commencer les mesures avec une pression supérieure à la pression atmosphérique dans la cellule d'équilibre résolve ce problème. Si ce n'est pas le cas, il faudra peut-être revoir le dispositif dans son ensemble.

Le code développé doit aussi être enrichi. Tout d'abord, une interface doit être codée pour permettre son utilisation par un plus grand nombre de personnes. Puis le code doit être équipé d'une analyse de stabilité des phases, et donc d'un calcul de l'équilibre liquide-liquide et liquide-liquide-vapeur. Pour cela, la piste étudiée est celle décrite par Michelsen (Michelsen, 1982a), (Michelsen, 1982b). L'ensemble doit former un logiciel permettant de calculer les diagrammes de Daniel des systèmes étudiés ici (HFO-1234ze(E) – POE 380 et HFO-1234ze(E) – POE 520). Il serait aussi peut être envisageable de permettre le calcul des PIBs à partir de données mesurées. Pour cela, il faudra intégrer l'algorithme de Nelder-Mead (Nelder and Mead, 1965), que nous avons utilisé à cette fin dans ce travail.

Nous nous sommes concentrés sur la viscosité cinématique, la solubilité et la miscibilité des mélanges fluide frigorigène – huile de lubrification. Il serait aussi intéressant d'étudier la tension de surface, responsable des phénomènes de mouillage. En effet, si l'huile venait à mousser dans le carter du compresseur, l'épaisseur liquide entre les parties mécaniques risquerait de ne pas être assez élevée pour assurer une lubrification correcte. De plus, les phénomènes de mouillage dans le carter du compresseur facilitent l'expulsion d'huile dans le reste du circuit de la pompe à chaleur. On peut penser aux mesures de type goutte pendante (Gassin, 2014).

La question de l'absorption à la fois en cinétique et en thermodynamique est intéressante à explorer. A travers cette étude, nous pourrions en apprendre plus sur

les mécanismes qui régissent les interactions fluide frigorigène – huile de lubrification.

Enfin, plus nous avons de mesures de solubilité et de viscosité cinématique de mélange, plus nous améliorons notre compréhension des phénomènes mis en jeu. Il sera peut-être possible de relier les valeurs des paramètres d'interaction binaire à des propriétés moléculaire des fluide frigorigène et / ou des huiles. Si les phénomènes entropiques et de taille gouvernent les interactions entre ces deux composés, il est possible que le facteur acentrique, la masse molaire moléculaire, ou de manière moins quantitative, la gêne stérique et l'encombrement moléculaire soient des paramètres importants.

Références

- Andrade, E.N.D.C., 1930. The Viscosity of Liquids. *Nature* 125, 309–310.
- Arpagaus, C., Bless, F., Uhlmann, M., Schiffmann, J., Bertsch, S.S., 2018. High temperature heat pumps: Market overview, state of the art, research status, refrigerants, and application potentials. *Energy* 152, 985–1010.
- Baehr, H.D., Tillner-Roth, R., 1991. Measurement and correlation of the vapour pressures of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R 134a) and of 1,1-difluoroethane (R 152a). *The Journal of Chemical Thermodynamics* 23, 1063–1068.
- Besbes, K., 2015. High temperature industrial transcritical heat pump recovering heat on moist air at middle temperature. *École nationale supérieure des mines de Paris*.
- Bock, J., J., 2015. Vapor-liquid equilibria of a low GWP refrigerant, R-1234ze(E), mixed with a POE lubricant.
- Boonaert, E., Valtz, A., Brocous, J., Coquelet, C., Beucher, Y., De Carlan, F., Fourmigué, J.-M., 2020. Vapor-liquid equilibrium measurements for 5 binary mixtures involving HFO-1336mzz(E) at temperatures from 313 to 353 K and pressures up to 2.735 MPa. *International Journal of Refrigeration* 114, 210–220.
- Brass, M., Pritzel, T., Schulte, E., Keller, J.U., 2000. Measurements of Vapor–Liquid Equilibria in the Systems NH₃–H₂O–NaOH and NH₃–H₂O–KOH at Temperatures of 303 and 318 K and Pressures 0.1 MPa. *International Journal of Thermophysics* 21, 883–898.
- Brocous, J., Valtz, A., Theveneau, P., Beucher, Y., De Carlan, F., Fourmigué, J.-M., Coquelet, C., 2019. Measurements of solubility and kinematic viscosity data of refrigerants-lubricants oil mixtures. Presented at the Proceedings of the 25th IIR International Congress of Refrigeration, lif-iir, Montréal, Canada.
- Burton, C., Jacobi, A.M., Mehendale, S.S., 1999. Vapor-liquid equilibrium for R-32 and R-410A mixed with a polyol ester: non-ideality and local composition modeling. *International Journal of Refrigeration* 22, 458–471.
- Calm, J.M., 2008. The next generation of refrigerants – Historical review, considerations, and outlook. *International Journal of Refrigeration* 31, 1123–1133.
- Cavestri, R.C., 1995. Measurement of viscosity, density, and gas solubility of refrigerant blends in selected synthetic lubricants. Final report. Air-Conditioning and Refrigeration Technology Inst., Inc., Arlington, VA (United States).
- Chapman, S., Cowling, T.G., Burnett, D., 1990. *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases: An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases*. Cambridge University Press.

- Christov, M., Dohrn, R., 2002. High-pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994–1999). *Fluid Phase Equilibria* 202, 153–218.
- Climat, Air et Énergie : Chiffres-clés - édition 2018 (Ouvrage No. 010354), 2018. , Faits et Chiffres. ADEME.
- Coquelet, C., El Abbadi, J., Houriez, C., 2016. Prediction of thermodynamic properties of refrigerant fluids with a new three-parameter cubic equation of state. *International Journal of Refrigeration* 69, 418–436.
- Descamps, C., Coquelet, C., Bouallou, C., Richon, D., 2005. Solubility of hydrogen in methanol at temperatures from 248.41 to 308.20K. *Thermochimica Acta* 430, 1–7.
- DESTOOP, T., 1989. Compresseurs volumétriques. Techniques de l'ingénieur.
- Dohrn, R., Brunner, G., 1995. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988–1993). *Fluid Phase Equilibria* 106, 213–282.
- Dohrn, R., Peper, S., Fonseca, J.M.S., 2010. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000–2004). *Fluid Phase Equilibria* 288, 1–54.
- Ely, J.F., Hanley, H.J.M., 1981. Prediction of transport properties. 1. Viscosity of fluids and mixtures. *Ind. Eng. Chem. Fund.* 20, 323–332.
- Fandiño, O., Comuñas, M.J.P., Lugo, L., López, E.R., Fernández, J., 2007. Density Measurements under Pressure for Mixtures of Pentaerythritol Ester Lubricants. Analysis of a Density–Viscosity Relationship. *J. Chem. Eng. Data* 52, 1429–1436.
- Fonseca, J.M.S., Dohrn, R., Peper, S., 2011. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005–2008). *Fluid Phase Equilibria* 300, 1–69.
- Fresco, G.P., Klaus, E.E., Tewksbury, E.J., 1969. Measurement and Prediction of Viscosity-Pressure Characteristics of Liquids. *J. of Lubrication Tech* 91, 451–457.
- Gassin, P.-M., 2014. Mesure de la tension superficielle par la technique de la goutte pendante. *Bulletin de l'union des physiciens (BUP)* 963.
- Glasstone, S., Laidler, K.J., Eyring, H., 1941. The Theory of Rate Processes: The Kinetics of Chemical Reactions, Viscosity, Diffusion and Electrochemical Phenomena. McGraw-Hill Book Company, Incorporated.
- Granryd, E., 2001. Hydrocarbons as refrigerants — an overview. *International Journal of Refrigeration* 24, 15–24.
- Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (No. JCGM 100:2008), 2008.
- Huber, M.L., Assael, M.J., 2016. Correlations for the viscosity of 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) and trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(E)). *International Journal of Refrigeration* 71, 39–45.

- Huber, M.L., Ely, J.F., 1994. A predictive extended corresponding states model for pure and mixed refrigerants including an equation of state for R134a. *International Journal of Refrigeration* 17, 18–31.
- Huber, M.L., Ely, J.F., 1992. Prediction of viscosity of refrigerants and refrigerant mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 80, 239–248.
- Huber, M.L., Laezecke, A., Perkins, R.A., 2003. Model for the Viscosity and Thermal Conductivity of Refrigerants, Including a New Correlation for the Viscosity of R134a. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 3163–3178.
- Ji, W., Lempe, D.A., 2006. Calculation of Viscosities of Liquid Mixtures Using Eyring's Theory in Combination with Cubic Equations of State. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 14, 770–779.
- Klein, S.A., McLinden, M.O., Laezecke, A., 1997. An improved extended corresponding states method for estimation of viscosity of pure refrigerants and mixtures. *International Journal of Refrigeration* 20, 208–217.
- Kunz, O., Wagner, W., 2012. The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004. *J. Chem. Eng. Data* 57, 3032–3091.
- La chaleur fatale (Etude, rapport No. 8821), 2017. , Clés pour agir. ADEME.
- Le Guennec, Y., Lasala, S., Privat, R., Jaubert, J.-N., 2016. A consistency test for α -functions of cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*.
- Lee, B.I., Kesler, M.G., 1975. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *AIChE Journal* 21, 510–527.
- Lee, L., Lee, Y., 2001. The application of the equations of state incorporated with mixing rules for viscosity estimations of binary mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 181, 47–58.
- L'efficacité énergétique dans l'industrie : verrous et besoins en R&D (Etude, rapport), 2012. ADEME, TOTAL.
- Lemmon, E.W., Bell, I.H., Huber, M.L., 2018. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties -REFPROP, version 10.0, National Institute of Standards and Technology.
- Macías-Salinas, R., Durán-Valencia, C., López-Ramírez, S., Bouchot, C., 2009. Eyring-Theory-Based Model To Estimate Crude Oil Viscosity at Reservoir Conditions. *Energy Fuels* 23, 464–470.
- Malbrunot, P.F., Meunier, P.A., Scatena, G.M., Mears, W.H., Murphy, K.Paul., Sinka, J.V., 1968. Pressure-volume-temperature behavior of difluoromethane. *J. Chem. Eng. Data* 13, 16–21.
- Mang, Bobzin, K., Bartels, T., 2011. *Industrial Tribology: Tribosystems, Friction, Wear and Surface Engineering, Lubrication*. John Wiley & Sons.
- Mang, Dresel, W., 2007. *Lubricants and Lubrication*. John Wiley & Sons.
- Marcelino Neto, M.A., Barbosa, J.R., 2008. Solubility, density and viscosity of a mixture of R-600a and polyol ester oil. *International Journal of Refrigeration* 31, 34–44.

- McLinden, M.O., Kazakov, A.F., Steven Brown, J., Domanski, P.A., 2014. A thermodynamic analysis of refrigerants: Possibilities and tradeoffs for Low-GWP refrigerants. *International Journal of Refrigeration* 38, 80–92.
- McLinden, M.O., Thol, M., Lemmon, E.W., 2010. Thermodynamic Properties of trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene [R1234ze(E)]: Measurements of Density and Vapor Pressure and a Comprehensive Equation of State. Presented at the International Refrigeration and Air Conditioning Conference, Purdue, pp. 1–8.
- Michelsen, M.L., 2004. Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects. Tie-Line Publications.
- Michelsen, M.L., 1982a. The isothermal flash problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilibria* 9, 1–19.
- Michelsen, M.L., 1982b. The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation. *Fluid Phase Equilibria* 9, 21–40.
- Mondéjar, M.E., McLinden, M.O., Lemmon, E.W., 2015. Thermodynamic Properties of trans-1-Chloro-3,3,3-trifluoropropene (R1233zd(E)): Vapor Pressure, (p, ρ , T) Behavior, and Speed of Sound Measurements, and Equation of State. *J. Chem. Eng. Data* 60, 2477–2489.
- Monsalvo, M.A., 2006. Phase behavior and viscosity modeling of refrigerant-lubricant mixtures. Technical University of Denmark.
- Nelder, J.A., Mead, R., 1965. A Simplex Method for Function Minimization. *Comput J* 7, 308–313.
- Neufeld, P.D., Janzen, A.R., Aziz, R.A., 1972. Empirical Equations to Calculate 16 of the Transport Collision Integrals $\Omega(l, s)^*$ for the Lennard-Jones (12–6) Potential. *J. Chem. Phys.* 57, 1100–1102.
- Newton, I., CAJORI, F., CRAWFORD, R.T., MOTTE, A., 1962. Sir Isaac Newton's Mathematical Principles of Natural Philosophy and his System of the World. Translated ... by Andrew Motte in 1729. The translation revised ... by Florian Cajori. Edited by T.R. Crawford. [A reduced facsimile of the edition of 1934. Berkeley & Los Angeles, Pp. xxxiii. 680. University of California Press.
- Peng, D.-Y., Robinson, D.B., 1976. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fund.* 15, 59–64.
- Peper, S., Fonseca, J.M.S., Dohrn, R., 2019. High-pressure fluid-phase equilibria: Trends, recent developments, and systems investigated (2009–2012). *Fluid Phase Equilibria* 484, 126–224.
- Pitzer, K.S., Lippmann, D.Z., Curl, R.F., Huggins, C.M., Petersen, D.E., 1955. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization1. *J. Am. Chem. Soc.* 77, 3433–3440.
- Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P., 2001. The properties of gases and liquids. McGraw-Hill.
- Quiñones-Cisneros, S.E., García, J., Fernández, J., Monsalvo, M.A., 2005. Phase and viscosity behaviour of refrigerant–lubricant mixtures. *International Journal of Refrigeration* 28, 714–724.

- Rachford, H.H.J., Rice, J.D., 1952. Procedure for Use of Electronic Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium. *Journal of Petroleum Technology* 4, 19–3.
- Richter, M., McLinden, M.O., Lemmon, E.W., 2011. Thermodynamic Properties of 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf): Vapor Pressure and p–p–T Measurements and an Equation of State. *J. Chem. Eng. Data* 56, 3254–3264.
- Rivollet, F., 2005. Etude des propriétés volumétriques (PVT) d'hydrocarbures légers (C1-C4), du dioxyde de carbone et de l'hydrogène sulfuré. Mesures par densimétrie à tube vibrant et modélisation. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Rudnick, L.R., 2020. *Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology*. CRC Press.
- Sánchez-Rubio, M., Chinas-Castillo, F., Ruiz-Aquino, F., Lara-Romero, J., 2006. A new focus on the Walther equation for lubricant viscosity determination. *Lubrication Science* 18, 95–108.
- Sandler, S.I., 2006. *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*. John Wiley & Sons.
- Seeton, C.J., 2006. Viscosity–temperature correlation for liquids. *Tribol Lett* 22, 67–78.
- Soave, G., 1972. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science* 27, 1197–1203.
- Solution of Cubic and Quartic Equations, 1965. . Elsevier.
- Span, R., 2000. Multiparameter Equations of State: An Accurate Source of Thermodynamic Property Data. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Tanaka, H., Kato, M., 1995. Vapor-Liquid Equilibrium Properties of Carbon Dioxide + Ethanol Mixture at High Pressures. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 28, 263–266.
- Tanaka, K., Akasaka, R., Sakaue, E., Ishikawa, J., Kontomaris, K.K., 2016. Thermodynamic Properties of cis-1,1,1,4,4,4-Hexafluoro-2-butene (HFO-1336mzz(Z)): Measurements of the ppT Property and Determinations of Vapor Pressures, Saturated Liquid and Vapor Densities, and Critical Parameters. *J. Chem. Eng. Data* 61, 2467–2473.
- Thol, M., Lemmon, E., 2016. Equation of State for the Thermodynamic Properties of trans-1,3,3,3-Tetrafluoropropene [R-1234ze(E)]. *International Journal of Thermophysics* 37, 1–16.
- Tillner-Roth, R., Baehr, H.D., 1994. An International Standard Formulation for the Thermodynamic Properties of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a) for Temperatures from 170 K to 455 K and Pressures up to 70 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 23, 657–729.
- Totten, G.E., Westbrook, S.R., Shah, R.J., 2003. *Fuels and Lubricants Handbook*, ASTM International. ed, ASTM Manuel Séries. ASTM International.
- van der Waals, J.D., 1873. Over de Continuiteit van den Gas- en Vloestofeoestand Leiden. Universität Leiden, Niederlande, Leipzig.

- Vidal, J., 1997. Thermodynamique: application au génie chimique et à l'industrie pétrolière. Editions TECHNIP.
- Viswanath, D.S., Ghosh, T.K., Prasad, D.H.L., Dutt, N.V.K., Rani, K.Y., 2007. Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment, and Data. Springer Science & Business Media.
- Wang, Q.J., Chung, Y.-W. (Eds.), 2013. Encyclopedia of Tribology. Springer US, Boston, MA.
- Wei, I.C., Rowley, R.L., 1985. A local composition model for multicomponent liquid mixture shear viscosity. *Chemical Engineering Science* 40, 401–408.
- Yokozeki, A., 2007. Solubility correlation and phase behaviors of carbon dioxide and lubricant oil mixtures. *Applied Energy* 84, 159–175.
- Yokozeki, A., 2001. Solubility of Refrigerants in Various Lubricants. *International Journal of Thermophysics* 22, 1057–1071.
- Yokozeki, A.M., 1994. Solubility and Viscosity of Refrigerant-Oil Mixtures. Presented at the International Compressor Engineering Conference.
- Zielke, F., Lempe, D.A., 1997. Generalized calculation of phase equilibria by using cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria* 141, 63–85.

Annexe A : Nomenclature des fluides frigorigènes

L'appellation des réfrigérants est basée sur la norme ANSI/ASHRAE 34 publiée en 2001, appelée « *Designation and Safety Classification of Refrigerants* ». Les réfrigérants possèdent donc une appellation claire et reconnue internationalement, sur la base de leur composition chimique.

Le nom est composé d'un préfixe lettré et d'un suffixe numérique (Figure A. 1).

R22 (chlorodifluorométhane - CHClF_2)

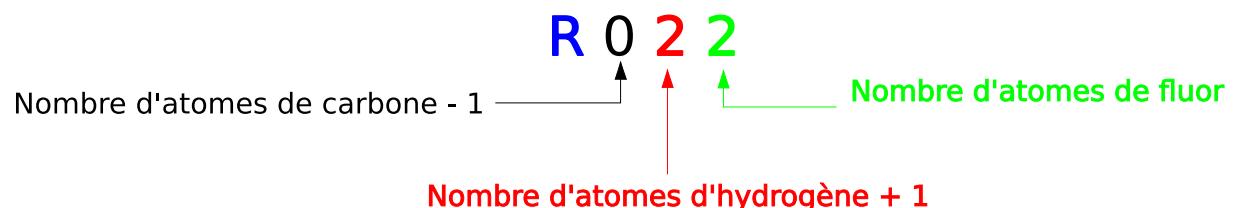


Figure A. 1 : Nomenclature des fluides frigorigène selon l'ASHRAE.

Suffixes

Le préfixe est composé de la lettre R (pour réfrigérant). Parfois, la lettre C est utilisée dans le préfixe (pour Carbone). Cette lettre peut être précédée des lettres B, C ou F (ou une combinaison des 3, mais dans le même ordre) pour signaler la présence de brome, chlore ou fluor. Les composés contenant de l'hydrogène doivent être précédé par la lettre H.

(Ces préfixes ne peuvent être utilisés que dans les publications non techniques. De même, le nom ou la marque donné par le fabriquant peut-être utilisé, seulement dans les documents non officiels).

Préfixes

Le premier chiffre (unités) donne le nombre d'atomes de fluor.

Le second chiffre (dizaines) est le nombre d'atomes d'hydrogène + 1.

Le troisième chiffre (centaines) est le nombre de carbones – 1 (lorsque 0, le chiffre n'apparaît pas).

Le nombre de chlore est trouvé en soustrayant le nombre de fluor et d'hydrogène des liaisons possibles par le nombre de carbone.

Pour les composés cycliques, la lettre C est utilisée avant le suffixe numérique.

Note : Le nombre de Brome est indiqué en ajoutant la lettre B et le chiffre après le suffixe numérique. Cependant, depuis le protocole de Montréal, ces réfrigérants ne sont plus mis sur le marché. De même, après les récentes réglementations, les composés chlorés vont tendre à disparaître.

Les mélanges zéotropes sont identifiés par les centaines 400. Ce nombre désigne quels réfrigérants font partie du mélange, mais la proportion n'est pas indiquée. Pour différencier les mélanges ayant des proportions différentes, une lettre majuscule est utilisée. Les nombres sont dans l'ordre chronologique des autorisations de l'ASHRAE. Les mélanges azéotropes (ou c'est l'inverse), sont identifiés par les 500aines.

Les composés organiques possèdent un numéro parmi les 600aines. Le reste de la nomenclature suit les mêmes règles que les hydrocarbones.

Les composés inorganiques possèdent un numéro parmi les 700aines. Le nombre suivant la centaine est la masse molaire moléculaire du composé (R717 est l'ammoniac, 700 + 17).

Toxicité et inflammabilité

D'après le standard ANSI/ASHRAE 34-2016, les fluides frigorigènes sont classés dans des groupes dont l'appellation contient 2 ou 3 caractères (

Tableau A. 1). Le premier indique la toxicité. Un chiffre (suivi d'une lettre ou non) désigne l'inflammabilité. Il existe deux catégories de toxicité : basse (classe A) et haute (classe B).

La classe A regroupe les fluides frigorigènes dont la toxicité est reconnue pour des concentrations supérieures à 400 ppm. La classe B regroupe les fluides dont la toxicité est reconnue à des concentrations inférieures à 400 ppm.

Il existe 4 classes d'inflammabilité, 1, 2L, 2 et 3. Elles correspondent aux fluides :

- 1 : ininflammables (à 60°C et pression atmosphérique)
- 2 : inflammables (à 60°C et pression atmosphérique)
- 2L : Peu inflammables
- 3 : Très inflammables

Tableau A. 1 : Échelle de toxicité et d'inflammabilité des fluides frigorigènes d'après l'ASHRAE.

	Faible toxicité	Toxicité importante
Très inflammable	A3	B3
Inflammable	A2	B2
Peu inflammable	A2L	B2L
Ininflammable	A1	B1

Annexe B : pompes à chaleur

L'objectif d'une pompe à chaleur (PAC) est de fournir de l'énergie, sous forme de chaleur, à un puits de chaleur. Cette chaleur est prélevée à une source de chaleur transmise au puits grâce à l'intermédiaire d'un fluide de travail qui subit des changements de phase permettant de transférer de la chaleur à un autre flux (Figure B. 1). Une pompe à chaleur est une machine permettant de valoriser un flux de chaleur à basse température en chaleur utile à température plus élevée.

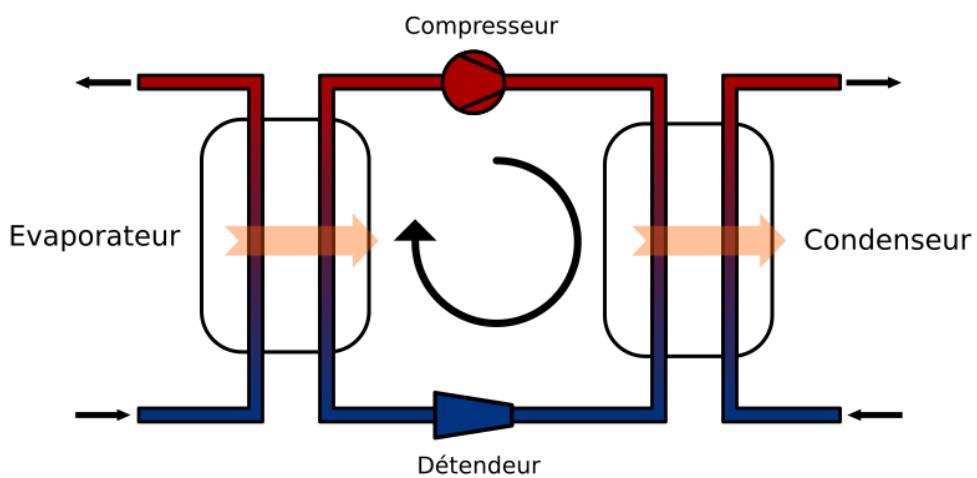


Figure B. 1 : Schéma de principe d'une pompe à chaleur à compression mécanique.

La pompe à chaleur mécanique est la plus utilisée. Les PACs à absorption ne sont pas traitées ici. Le principe de la PAC mécanique est celui de la compression et détente d'un fluide de travail.

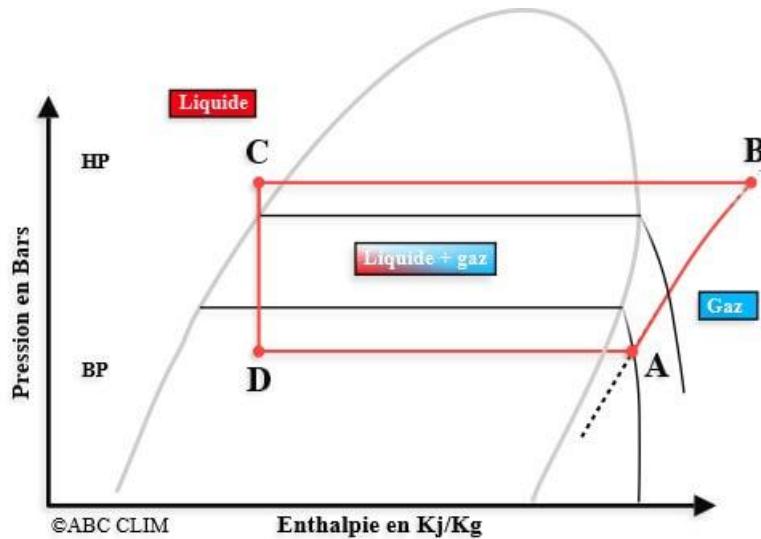


Figure B. 2 : Cycle classique subcritique d'une pompe à chaleur. Source : <https://www.abclim.net/diagramme-mollier-trace-bilan-energetique.html>.

C'est la condensation du fluide de travail qui va restituer de la chaleur au puits, tandis que l'évaporation de ce même fluide refroidi la source. Pour permettre à ces échanges de chaleur d'avoir lieu, le fluide de travail doit être comprimé et détendu. Le cycle du fluide de travail peut ainsi être visualisé sur un diagramme Pression – Enthalpie (Figure B. 2). Le fluide frigorigène est comprimé (A – B) avant d'être condensé (B – C) et de rendre sa chaleur, notamment sa chaleur latente de condensation, au puits. Puis le fluide est détendu (C – D) et évaporé (D – A) pour récupérer de la chaleur à la source. Pour fonctionner la température disponible à la source de chaleur doit être plus élevée que la température d'évaporation du fluide de travail et la température de besoin doit être plus basse que la température de condensation du fluide de travail (Figure B. 3).

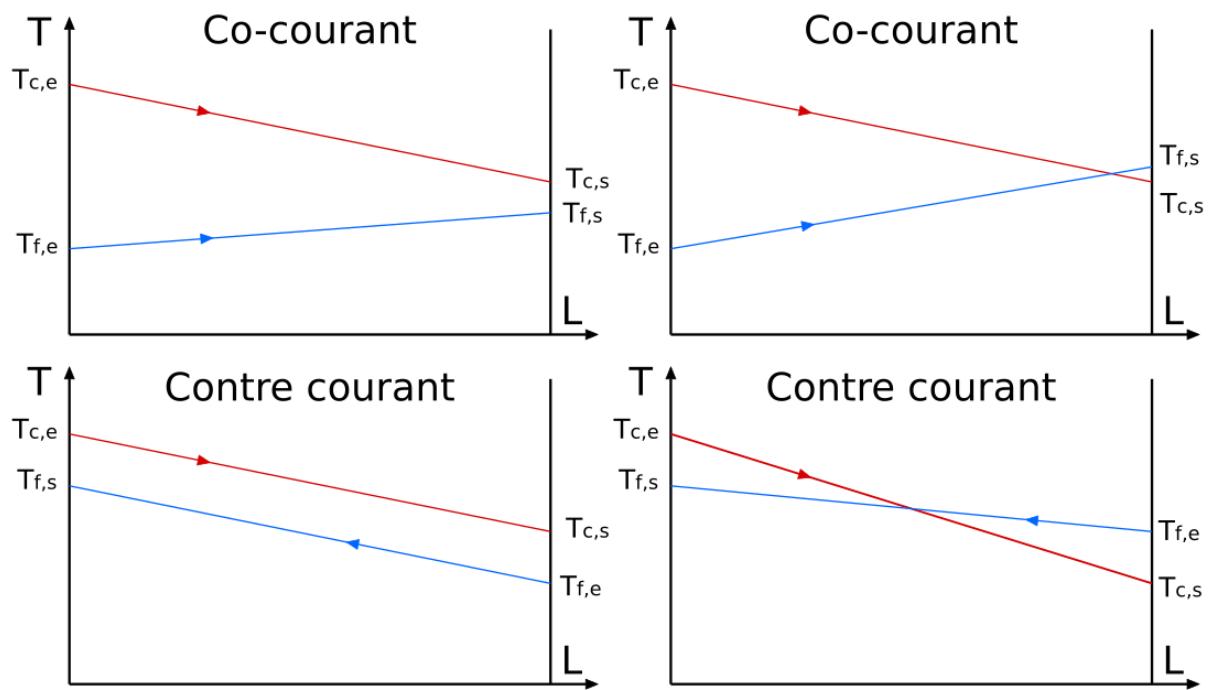


Figure B. 3 : Schéma des échanges de chaleur dans un échangeur à co et contre-courant.

Le principe fondamental d'une pompe à chaleur est basé sur le fait que le point de bulle d'un fluide augmente avec la pression. Ainsi à basse pression, le fluide peut être évaporé à basse température.

Il existe d'autres cycles que le cycle classique. Notamment le cycle transcritique (Figure B. 4). Le fluide de travail est à une température supérieure à sa température et pression critique lorsqu'il passe dans le condenseur. Ce dernier est alors un refroidisseur de gaz puisque le fluide de travail n'est pas condensé. L'avantage d'un cycle transcritique est de limiter les pertes énergétiques. Les étapes du cycle sont : Une compression du fluide de travail jusqu'à une pression supérieure à la pression critique (1-2). Le fluide de travail est ensuite refroidi et passe de l'état supercritique à l'état liquide (2 – 3) suivi d'une détente (3-4). Enfin le fluide de travail est évaporé (4-5) jusqu'à la surchauffe (5-1) dans l'évaporateur.

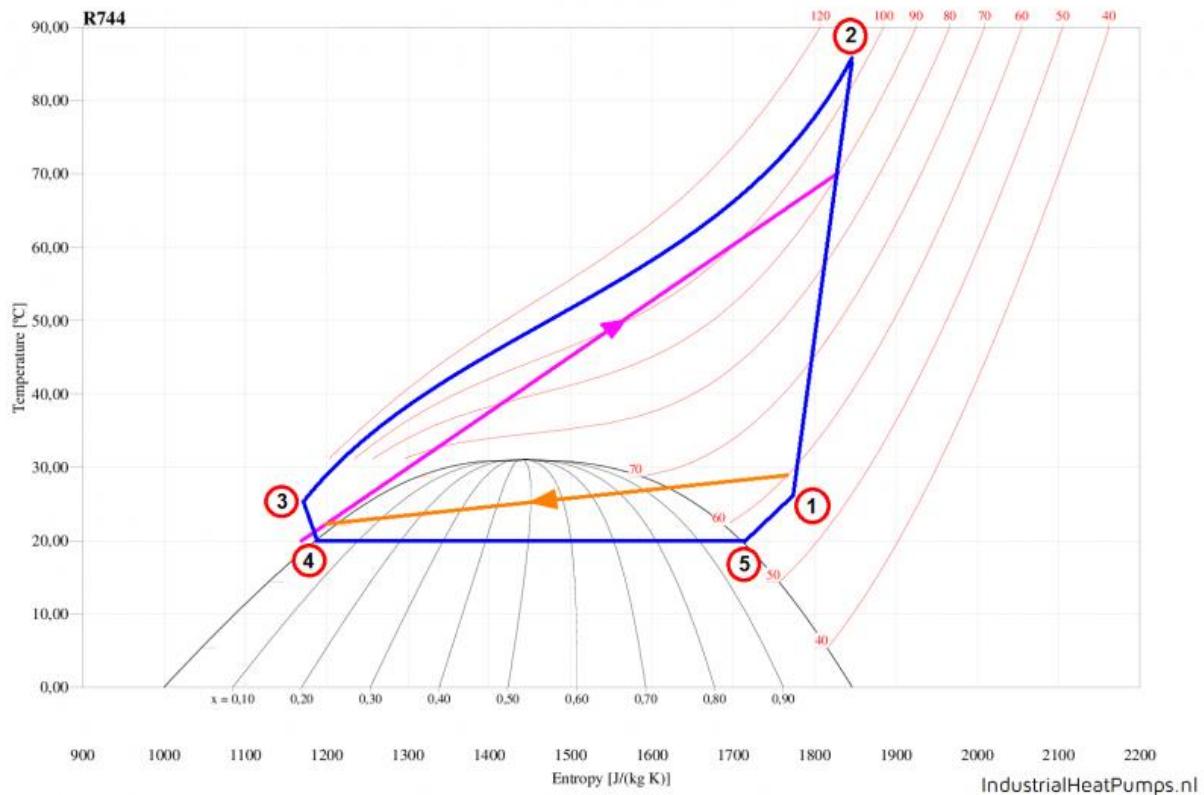


Figure B. 4: Schéma d'un cycle transcritique de pompe à chaleur. Source : https://industrialheatpumps.nl/en/how_it_works/transcritical_co2_heat_pump/.

Un COP se calcule en divisant l'énergie utilisée pour faire fonctionner le compresseur par l'énergie utile au condenseur (pour un cycle de pompe à chaleur ; pour un cycle de réfrigération on remplacera par l'énergie utile à l'évaporateur). En théorie la majeure partie de l'énergie utilisée au compresseur est transférée au fluide frigorigène (sous forme de chaleur). Il y a plus de chaleur disponible au condenseur qu'à l'évaporateur. Pour différencier le COP d'un cycle de réfrigération de celui d'un cycle de pompe à chaleur il est souvent d'usage d'écrire COP_h pour le COP de la pompe à chaleur. Le COP est très dépendant de la différence de température entre la source et le puits, aussi appelée élévation de température dans le cas d'une PAC. Plus la différence de température est basse, plus le COP sera bon, ce qui provoque un des désavantages de la pompe à chaleur pour le chauffage résidentiel (ou pour le chauffage statique, sans puits à débit).

Par exemple un COP de 4 signifie que chaque kW dépensé au compresseur réchauffe de 4 kW le puits de chaleur.

Le COP théorique maximal possible sur une pompe à chaleur est calculé d'après le cycle de Carnot :

$$COP_h^{Carnot} = \frac{T_{cond}}{T_{cond} - T_{évap}} \quad B-1$$

Le COP est bien fonction de la température au condenseur et à l'évaporateur. Ce COP est théoriquement atteignable si le système ne présente aucunes pertes. Pour un système transcritique, le cycle de Carnot n'est plus utilisé comme référence car le fluide frigorigène ne subit plus de condensation. Le fluide frigorigène, à l'état supercritique, est refroidi, sans changement d'état. On utilise alors le cycle de Lorenz :

$$COP_h^{Lorenz} = \frac{T_m}{T_m - T_{évap}} \quad B-2$$

Où T_m est la moyenne logarithmique de la température au refroidisseur de gaz, définie par :

$$T_m = \frac{T_{GC,in} - T_{GC,out}}{\ln\left(\frac{T_{GC,in}}{T_{GC,out}}\right)} \quad B-3$$

Enfin tous les appareils installés dans le cycle auront un impact plus ou moins important sur le COP de la haute pression (HP). L'efficacité des échangeurs, le compresseur, le détendeur, les systèmes de contrôle mis en œuvre (capteur, valves etc..), la manière dont le système entier est contrôlé et commandé. Enfin les fluides utilisés, à savoir le fluide de travail mais aussi l'huile de lubrification du compresseur, auront un effet prépondérant dans les performances énergétiques de la pompe à chaleur.

Annexe C : Incertitudes de la méthode statique synthétique

La masse introduite à l'aide d'une presse à volume variable est calculée telle que :

$$m = V \times \rho \quad \text{C-1}$$

Où m est la masse du produit, V le volume introduit et ρ sa masse volumique. Avec :

$$V = \frac{\pi D^2}{4} (l_f - l_i) \quad \text{C-2}$$

Où D est le diamètre de la presse à volume variable, l est la position du piston, avec l'indice f pour final et i pour initial.

La masse volumique de l'huile est calculée d'après une relation linéaire :

$$\rho = A\bar{T} + B \quad \text{C-3}$$

$$\bar{T} = \frac{T_f + T_i}{2} \quad \text{C-4}$$

Où T est la température et A et B sont des coefficients déterminés à partir de mesures.

Dans le cas du fluide frigorigène, la masse volumique est calculée par un modèle de GERG que l'on trouve aussi dans le logiciel REFPROP (Lemmon et al., 2018).

La fraction massique de fluide frigorigène de la phase liquide, w_i , se calcule par :

$$w_i = \frac{m_i^{tot} - m_i^{vap}}{(m_i^{tot} - m_i^{vap}) + m_{huile}} \quad \text{C-5}$$

Avec m_i^{tot} la masse totale de fluide chargée dans la cellule, m_i^{vap} la masse de fluide frigorigène contenue dans la phase vapeur et m_{huile} la masse d'huile introduite dans la cellule.

La masse contenue dans la phase vapeur se calcule d'après :

$$V_{vap} = V_{cell} - V_{liq} \quad \text{C-6}$$

Le volume de la cellule a été étalonné et le volume de la phase liquide :

$$V_{liq} = \frac{\pi D^2}{4} h \quad \text{C-7}$$

Où D est le diamètre de la cellule d'équilibre et h la hauteur de liquide dans la cellule.

On peut calculer la composition molaire, x_i , d'après la composition massique selon :

$$x_i = \frac{w_i/M_i}{w_i/M_i + (1-w_i)/M_j} \quad \text{C-8}$$

Où M_i est la masse molaire moléculaire du fluide frigorigène et M_j est celle de l'huile.

L'incertitude composée liée à la fraction molaire se calcule d'après :

$$u_c(x_i) = \sqrt{\left(\frac{\partial x_i}{\partial w_i}\right)^2 u_c^2(w_i) + \left(\frac{\partial x_i}{\partial M_i}\right)^2 u^2(M_i) + \left(\frac{\partial x_i}{\partial M_j}\right)^2 u^2(M_j)} \quad \text{C-9}$$

Avec :

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial w_i}\right) = \frac{M_i M_j}{(M_i w_i - M_j w_i - M_i)^2} \quad \text{C-10}$$

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial M_i}\right) = \frac{w_i M_j (w_i - 1)}{(M_i w_i - M_j w_i - M_i)^2} \quad \text{C-11}$$

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial M_j}\right) = \frac{w_i (1 - w_i)}{M_i M_j^2 \left(\frac{w_i}{M_i} + \frac{1 - w_i}{M_j}\right)^2} \quad \text{C-12}$$

L'incertitude composée de la fraction massique se calcule alors par :

$$u_c(w_i) = \sqrt{\left(\frac{\partial w_i}{\partial m_i^{tot}}\right)^2 u(m_i^{tot})^2 + \left(\frac{\partial w_i}{\partial m_i^{vap}}\right)^2 u(m_i^{vap})^2 + \left(\frac{\partial w_i}{\partial m_{huile}}\right)^2 u(m_{huile})^2} \quad \text{C-13}$$

Avec :

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial m_i^{tot}}\right) = \frac{m_{huile}}{(m_i^{tot} - m_i^{vap} + m_{huile})^2} \quad \text{C-14}$$

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial m_i^{vap}} \right) = \frac{-m_{huile}}{(m_i^{tot} - m_i^{vap} + m_{huile})^2} \quad \text{C-15}$$

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial m_i^{vap}} \right) = \frac{-(m_i^{tot} - m_i^{vap})}{(m_i^{tot} - m_i^{vap} + m_{huile})^2} \quad \text{C-16}$$

L'incertitude composée de la masse totale de fluide frigorigène et d'huile se calcule selon :

$$u_c(m) = \sqrt{\left(\frac{\partial m}{\partial V} \right)^2 u(V)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial \rho} \right)^2 u(\rho)^2} \quad \text{C-17}$$

Avec :

$$\left(\frac{\partial m}{\partial V} \right) = \rho \quad \text{C-18}$$

$$\left(\frac{\partial m}{\partial \rho} \right) = V \quad \text{C-19}$$

Et l'incertitude sur le volume introduit à l'aide d'une presse à volume variable :

$$u_c(V) = \sqrt{\left(\frac{\partial V}{\partial D} \right)^2 u(D)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial l_f} \right)^2 u(l_f)^2 \left(\frac{\partial V}{\partial l_i} \right)^2 u(l_i)^2} \quad \text{C-20}$$

Avec :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial D} \right) = \frac{\pi D}{2} (l_f - l_i) \quad \text{C-21}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial l_f} \right) = \frac{\pi D^2}{4} \quad \text{C-22}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial l_i}\right) = -\frac{\pi D^2}{4} \quad \text{C-23}$$

Avec les incertitudes standards sur la position du piston, le diamètre :

$$u(l_f, l_i) = 0.0003 \text{ cm} \quad \text{C-24}$$

$$u(D) = 0.006 \text{ cm} \quad \text{C-25}$$

Et l'incertitude sur le volume vapeur :

$$u_c(V) = \sqrt{\left(\frac{\partial V}{\partial V_{cell}}\right)^2 u(V_{cell})^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial D}\right)^2 u(D)^2 \left(\frac{\partial V}{\partial h}\right)^2 u(h)^2} \quad \text{C-26}$$

Avec :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial h}\right) = \frac{\pi D^2}{4} \quad \text{C-27}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial D}\right) = \frac{\pi D}{2} h \quad \text{C-28}$$

Avec les incertitudes standards associées :

$$u(V_{cell}) = 4\% \quad \text{C-29}$$

$$u(D) = 0.006 \text{ cm} \quad \text{C-30}$$

$$u(h) = 0.01 \text{ cm} \quad \text{C-31}$$

A l'incertitude de fraction (molaire ou massique) il faudra rajouter l'incertitude liée à la pureté des produits utilisés. Il est difficile de quantifier celle de l'huile de lubrification mais la pureté du fluide frigorigène est calculée par :

$$u_{\text{pureté}} = \frac{1-p}{\sqrt{3}} \quad \text{C-32}$$

Avec p la pureté du fluide frigorigène.

Annexe D : Équation d'état généralisée

Les équations d'état cubiques peuvent s'exprimer sous une forme généralisée (Zielke and Lempe, 1997), (Coquelet et al., 2016) :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + c)(v + d)} \quad \text{D-1}$$

Où a et b sont respectivement le paramètre énergétique et le covolume, définis par :

$$a(T) = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T) \quad \text{D-2}$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{D-3}$$

Et Ω_a , Ω_b , c et d sont des variables prenant différentes valeurs selon l'équation d'état cubique à reproduire (Tableau D. 1) :

Tableau D. 1 : Paramètres de l'équation d'état cubique généralisée.

EOS	c	d	Ω_a	Ω_b
Van der Waals ^a	0	0	0.421875	0.12500
Peng-Robinson ^b	$b(1 - \sqrt{2})$	$b(1 + \sqrt{2})$	0.457240	0.07780
Soave-Redlich-Kwong ^c	0	b	0.427480	0.08664

^a : (van der Waals, 1873), ^b : (Peng and Robinson, 1976), ^c : (Soave, 1972)

L'équation d'état cubique (D-1) peut alors s'écrire :

$$v^3 + \left(d + c - b - \frac{RT}{P} \right) v^2 + \left(\frac{a(T)}{P} + cd - bd - bc - \frac{RTd}{P} - \frac{RTc}{P} \right) v - \left(bcd + \frac{RTcd}{P} + \frac{a(T)b}{P} \right) = 0 \quad \text{D-4}$$

Ou par rapport au coefficient de compressibilité Z :

$$Z^3 + (C + D - (B + 1))Z^2 + (CD - (C + D)(B + 1) + A)Z - ((B + 1)CD + AB) = 0 \quad \text{D-5}$$

Avec :

$$A = \frac{a(T)P}{(RT)^2} \quad \text{D-6}$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad \text{D-7}$$

$$C = \frac{cP}{RT} \quad \text{D-8}$$

$$D = \frac{dP}{RT} \quad \text{D-9}$$

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad \text{D-10}$$

Le coefficient de fugacité d'un corps purs est alors :

$$\ln \varphi^* = \ln \left(\frac{v^*}{v^* - b} \right) + \frac{a(T) \ln \left(\frac{v^* + d}{v^* + c} \right)}{RT(c - d)} - \ln Z^* + (Z^* - 1) \quad \text{D-11}$$

Et celui d'un mélange :

$$\begin{aligned}
\ln(\varphi_i) = & \ln\left(\frac{RT}{P(v-b)}\right) + \frac{\frac{n\partial b}{\partial n_i} + b}{v-b} + \frac{\left(\frac{n\partial a}{\partial n_i} + a\right) \ln\left(\frac{v+d}{v+c}\right)}{RT(c-d)} \\
& + \frac{a}{RT(c-d)} \left(\frac{\frac{n\partial d}{\partial n_i} + d}{v+d} - \frac{\frac{n\partial c}{\partial n_i} + c}{v+c} \right) \\
& - \frac{a}{RT(c-d)^2} \ln\left(\frac{v+d}{v+c}\right) \left(\frac{n\partial c}{\partial n_i} - \frac{n\partial d}{\partial n_i} \right)
\end{aligned} \tag{D-12}$$

On notera que :

$$\frac{\partial n a}{\partial n_i} = \frac{n \partial a}{\partial n_i} + a \tag{D-13}$$

$$\frac{\partial n b}{\partial n_i} = \frac{n \partial b}{\partial n_i} + b \tag{D-14}$$

$$\frac{\partial n c}{\partial n_i} = \frac{n \partial c}{\partial n_i} + c \tag{D-15}$$

$$\frac{\partial n d}{\partial n_i} = \frac{n \partial d}{\partial n_i} + d \tag{D-16}$$

Annexe E : Méthode du Cardan

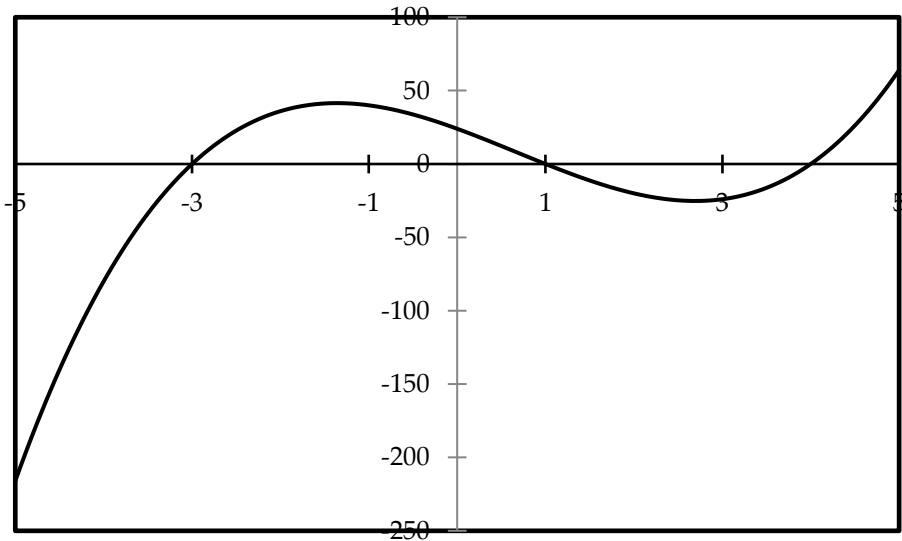


Figure E. 1 : Équation cubique de formule $y = 2x^3 - 4x^2 - 22x + 24$.

La méthode du Cardan (*Solution of Cubic and Quartic Equations*, 1965) est une méthode mathématique résoudre les équations cubiques (polynôme de degré 3). Elles peuvent avoir une ou trois solutions réelles (voir Figure E. 1). Prenons l'équation cubique générale suivante :

$$ax^3 + bx^2 + cx + d = 0 \quad \text{E-1}$$

On pose les paramètres p et q selon :

$$p = \frac{3ac - b^2}{3a^2} \quad \text{E-2}$$

$$q = \frac{27a^2d + 2b^3 - 9abc}{27a^3} \quad \text{E-3}$$

On calcule ensuite le déterminant D :

$$D = 4p^3 + 27q^2 \quad \text{E-4}$$

Si $D > 0$, l'équation possède une racine réelle donnée par :

$$x = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}} - \frac{b}{3a}} \quad \text{E-5}$$

Si $D < 0$, l'équation possède 3 racine réelles données par :

$$x_1 = 2\sqrt{\frac{-p}{3}} \cos\left(\frac{\operatorname{Arc cos}\left(\frac{3q}{2p}\sqrt{\frac{3}{-p}}\right) + 2\pi}{3}\right) - \frac{b}{3a} \quad \text{E-6}$$

$$x_2 = 2\sqrt{\frac{-p}{3}} \cos\left(\frac{\operatorname{Arc cos}\left(\frac{3q}{2p}\sqrt{\frac{3}{-p}}\right) + 4\pi}{3}\right) - \frac{b}{3a} \quad \text{E-7}$$

$$x_3 = 2\sqrt{\frac{-p}{3}} \cos\left(\frac{\operatorname{Arc cos}\left(\frac{3q}{2p}\sqrt{\frac{3}{-p}}\right)}{3}\right) - \frac{b}{3a} \quad \text{E-8}$$

Annexe F : Résultats des mesures de solubilité

Les tableaux F. 1 à F. 3 regroupent les données de solubilité des mélanges HFC-32 – POE 80/SE 55/SE 170, respectivement. Ces données sont tracées dans les Figure IV. 5 à IV. 7.

Tableau F. 1 : Résultats des mesures du système HFC-32 - POE 80.

Mesures				Calculs			
T	P _{exp}	W _{ref, exp}	X _{ref, exp}	U(w, k = 2)	U(x, k = 2)	P _{calc}	ΔP
K	MPa					MPa	MPa
333.16	0.1392	0.00949	0.0920	0.0008	0.007	0.1751	0.036
333.16	0.4240	0.0282	0.235	0.003	0.02	0.4172	0.0067
333.16	0.7792	0.0533	0.373	0.005	0.02	0.7047	0.074
333.16	1.1729	0.0829	0.489	0.007	0.02	1.0582	0.11
333.16	1.5312	0.111	0.569	0.009	0.02	1.4052	0.13
333.16	1.9334	0.145	0.642	0.01	0.02	1.8245	0.11
333.16	2.3515	0.185	0.705	0.01	0.02	2.2857	0.066
333.16	2.7513	0.228	0.758	0.01	0.02	2.7355	0.016
333.16	3.1375	0.275	0.800	0.02	0.01	3.1290	0.0085
333.16	3.4870	0.325	0.836	0.02	0.01	3.4588	0.028
343.12	0.1374	0.00472	0.0478	0.0008	0.007	0.1343	0.0031
343.10	0.5215	0.0255	0.217	0.003	0.02	0.5447	0.023
343.12	0.9438	0.0493	0.354	0.006	0.03	0.9309	0.013
343.11	1.4137	0.0762	0.466	0.008	0.03	1.3743	0.039
343.11	1.9438	0.109	0.564	0.01	0.03	1.9351	0.0087
343.12	2.5951	0.148	0.648	0.02	0.03	2.6010	0.0059
343.11	3.2408	0.194	0.718	0.02	0.02	3.3271	0.086
343.11	3.9696	0.237	0.766	0.02	0.02	3.9285	0.041

$$U(T, k = 2) = 0.003 \text{ K}, U(P, k = 2) = 0.0001 \text{ MPa}$$

Tableau F. 2 : Résultats des mesures du système HFC-32 - SE 55.

Mesures				Calculs			
T	P _{exp}	W _{ref, exp}	X _{ref, exp}	U(w, k = 2)	U(x, k = 2)	P _{calc}	ΔP
K	MPa					MPa	MPa
323.02	0.0712	0.00389	0.0397	0.0005	0.005	0.0700	0.0012
323.01	0.3024	0.0214	0.188	0.002	0.01	0.3129	0.010
323.02	0.5995	0.0448	0.332	0.004	0.02	0.5935	0.0060
323.02	0.9706	0.0753	0.463	0.006	0.02	0.9598	0.011
323.01	1.2609	0.100	0.541	0.008	0.02	1.2578	0.0031
323.01	1.5603	0.124	0.600	0.009	0.02	1.5353	0.025
323.01	2.0805	0.180	0.699	0.01	0.02	2.1055	0.025
323.02	2.4573	0.230	0.759	0.02	0.02	2.4925	0.035
323.01	2.7496	0.277	0.802	0.02	0.01	2.7659	0.016
323.01	3.0329	0.338	0.844	0.02	0.01	2.9906	0.042
333.00	0.0912	0.00211	0.0218	0.0006	0.006	0.0505	0.041
333.00	0.4655	0.0247	0.211	0.003	0.02	0.4615	0.0041
333.00	1.0663	0.0647	0.422	0.008	0.03	1.0849	0.019
333.00	1.5571	0.100	0.541	0.01	0.03	1.6402	0.083
333.00	2.0044	0.134	0.620	0.01	0.03	2.1300	0.13
332.99	2.3722	0.160	0.669	0.01	0.02	2.4938	0.12
333.00	2.9059	0.212	0.740	0.02	0.02	3.0841	0.18
333.00	3.6177	0.289	0.811	0.03	0.02	3.6934	0.076

$$U(T, k = 2) = 0.003 \text{ K}, U(P, k = 2) = 0.0001 \text{ MPa}$$

Tableau F. 3 : Résultats des mesures du système HFC 32- SE 170.

Mesures				Calculs			
T	P _{exp}	W _{ref, exp}	X _{ref, exp}	U(w, k = 2)	U(x, k = 2)	P _{calc}	ΔP
K	MPa					MPa	MPa
333.16	0.0881	0.00352	0.0360	0.0005	0.005	0.0870	0.0010
333.16	0.2096	0.00930	0.0903	0.001	0.01	0.2127	0.0031
333.16	0.5120	0.0260	0.220	0.003	0.02	0.5164	0.0044
333.16	0.9440	0.0510	0.362	0.006	0.03	0.9229	0.021
333.16	1.4503	0.0844	0.493	0.009	0.03	1.4434	0.0070
333.16	1.9830	0.123	0.597	0.01	0.03	2.0033	0.020
333.16	2.6043	0.175	0.692	0.02	0.03	2.6531	0.049
333.16	3.3485	0.258	0.786	0.03	0.02	3.3859	0.037
333.16	3.8685	0.357	0.854	0.03	0.02	3.8440	0.024
343.16	0.0866	0.00274	0.0282	0.0005	0.005	0.0796	0.0070
343.16	0.3129	0.0135	0.126	0.002	0.02	0.3438	0.031
343.16	0.8602	0.0409	0.311	0.006	0.03	0.8943	0.034
343.16	1.6453	0.0827	0.488	0.01	0.04	1.6690	0.024
343.15	2.5586	0.138	0.629	0.02	0.04	2.6107	0.052
343.16	3.5932	0.196	0.721	0.03	0.04	3.4190	0.17
343.16	4.5143	0.297	0.817	0.04	0.03	4.3810	0.13

$$U(T, k = 2) = 0.003 \text{ K}, U(P, k = 2) = 0.0001 \text{ MPa}$$

Les tableaux F. 4 à F. 6 regroupent les données de solubilité des mélanges HFC-134a – POE 80/SE 55/SE 170, respectivement. Ces données sont tracées dans les Figure IV. 8 à IV. 10.

Tableau F. 4 : Résultats des mesures du système HFC 134a- POE 80.

Mesures				Calculs			
T	P _{exp}	W _{ref, exp}	X _{ref, exp}	U(w, k = 2)	U(x, k = 2)	P _{calc}	ΔP
K	MPa					MPa	MPa
333.16	0.0438	0.00605	0.0318	0.0005	0.003	0.4322	0.00055
333.16	0.1670	0.0266	0.128	0.002	0.008	1.6827	0.0012
333.16	0.3463	0.0612	0.260	0.004	0.01	3.5143	0.0051
333.16	0.5262	0.0966	0.366	0.006	0.02	5.3496	0.0087
333.16	0.7092	0.131	0.447	0.007	0.02	7.1332	0.0041
333.16	0.9282	0.165	0.516	0.009	0.02	8.9290	0.035
333.16	1.1263	0.203	0.579	0.01	0.02	10.8509	0.041
333.16	1.3376	0.270	0.666	0.01	0.01	13.7833	0.041
333.16	1.5750	0.331	0.728	0.01	0.01	15.8746	0.012
343.17	0.0700	0.0101	0.0520	0.0008	0.004	0.0743	0.0043
343.17	0.1822	0.0267	0.129	0.002	0.009	0.1811	0.0011
343.17	0.3511	0.0516	0.227	0.004	0.01	0.3252	0.026
343.17	0.5949	0.0913	0.351	0.006	0.02	0.5493	0.046
343.17	0.8624	0.139	0.464	0.009	0.02	0.8216	0.041
343.17	1.1562	0.196	0.569	0.01	0.02	1.1525	0.0037
343.16	1.4389	0.262	0.657	0.01	0.02	1.4967	0.058
343.17	1.6923	0.336	0.731	0.02	0.01	1.8048	0.11
343.17	1.9522	0.424	0.799	0.02	0.01	2.0779	0.096

$$U(T, k = 2) = 0.003 \text{ K}, U(P, k = 2) = 0.0001 \text{ MPa}$$

Tableau F. 5 : Résultats des mesures du système HFC 134a- SE 55.

Mesures				Calculs			
T	P _{exp}	W _{ref, exp}	X _{ref, exp}	U(w, k = 2)	U(x, k = 2)	P _{calc}	ΔP
K	MPa					MPa	MPa
323.01	0.0583	0.0118	0.0605	0.0007	0.003	0.0593	0.010
323.00	0.1842	0.0370	0.171	0.002	0.009	0.1786	0.056
323.01	0.3407	0.0724	0.296	0.004	0.01	0.3410	0.0034
323.02	0.5027	0.109	0.398	0.006	0.01	0.5065	0.037
323.01	0.7571	0.172	0.528	0.009	0.02	0.7662	0.091
323.01	1.0023	0.244	0.634	0.01	0.01	1.0077	0.054
323.02	1.1896	0.311	0.708	0.01	0.01	1.1709	0.19
<hr/>							
343.01	0.0666	0.00633	0.0332	0.0008	0.004	0.0497	0.017
343.02	0.3269	0.0415	0.189	0.005	0.02	0.3090	0.018
343.02	0.5292	0.0720	0.295	0.007	0.02	0.5242	0.0050
343.02	0.7289	0.102	0.380	0.009	0.02	0.7320	0.0031
343.01	0.9186	0.133	0.452	0.01	0.02	0.9397	0.021
343.01	1.1328	0.171	0.527	0.01	0.02	1.1837	0.051
343.01	1.3596	0.217	0.599	0.01	0.02	1.4412	0.082
343.01	1.5747	0.266	0.661	0.02	0.02	1.6766	0.10
343.01	1.8019	0.328	0.725	0.02	0.02	1.9074	0.11
343.01	2.0465	0.418	0.794	0.02	0.01	2.1027	0.056

$$U(T, k = 2) = 0.003 \text{ K}, U(P, k = 2) = 0.0001 \text{ MPa}$$

Tableau F. 6 : Résultats des mesures du système HFC 134a- SE 170.

Mesures				Calculs			
T	P _{exp}	W _{ref, exp}	X _{ref, exp}	U(w, k = 2)	U(x, k = 2)	P _{calc}	ΔP
K	MPa					MPa	MPa
333.16	0.0878	0.0091	0.0470	0.001	0.005	0.0883	0.00052
333.16	0.2073	0.0233	0.114	0.002	0.01	0.2054	0.0020
333.16	0.3867	0.0449	0.202	0.005	0.02	0.3803	0.0063
333.17	0.6522	0.0784	0.314	0.008	0.02	0.6958	0.044
333.16	1.0641	0.109	0.398	0.01	0.03	1.0442	0.020
333.16	1.5814	0.148	0.484	0.02	0.04	1.5457	0.036
<hr/>							
343.16	0.0758	0.00518	0.0273	0.0009	0.004	0.0768	0.0010
343.17	0.2383	0.0192	0.0953	0.003	0.01	0.2359	0.0024
343.16	0.3897	0.0357	0.166	0.004	0.01	0.3835	0.0062
343.15	0.5891	0.0614	0.261	0.006	0.02	0.5913	0.0022
343.15	0.8646	0.0985	0.371	0.008	0.02	0.8893	0.025

343.16	1.2040	0.145	0.478	0.01	0.02	1.2692	0.065
343.16	1.6229	0.184	0.548	0.01	0.02	1.5716	0.051
343.16	1.9693	0.233	0.621	0.02	0.001	1.9191	0.050

$$U(T, k = 2) = 0.003 \text{ K}, U(P, k = 2) = 0.0001 \text{ MPa}$$

Les tableaux F. 7 à F. 9 regroupent les données de solubilité des mélanges HFO-1234yf – POE 80/SE 55/ SE 170, respectivement. Ces données sont tracées dans les Figure IV. 11 à IV. 13.

Tableau F. 7 : Résultats des mesures du système HFO 1234yf - POE 80.

Mesures				Calculs			
T	P _{exp}	W _{ref, exp}	X _{ref, exp}	U(w, k = 2)	U(x, k = 2)	P _{calc}	ΔP
K	MPa					MPa	MPa
333.16	0.0726	0.00991	0.0460	0.0009	0.004	0.0733	0.00077
333.15	0.1827	0.0245	0.108	0.002	0.009	0.1806	0.0021
333.16	0.3317	0.0456	0.187	0.004	0.01	0.3300	0.0017
333.16	0.5436	0.0781	0.290	0.007	0.02	0.5447	0.0011
333.16	0.7735	0.118	0.391	0.01	0.02	0.7757	0.0023
333.16	1.0216	0.169	0.496	0.01	0.02	1.0256	0.0040
333.16	1.2179	0.220	0.576	0.01	0.02	1.2178	0.00013
333.16	1.3985	0.285	0.658	0.02	0.02	1.3982	0.00031
333.16	1.5711	0.391	0.756	0.02	0.02	1.5649	0.0062
343.15	0.0885	0.0106	0.0490	0.001	0.005	0.0945	0.0060
343.16	0.1977	0.0227	0.101	0.002	0.01	0.2022	0.0045
343.16	0.3915	0.0451	0.185	0.005	0.02	0.3943	0.0028
343.16	0.6555	0.0779	0.289	0.008	0.02	0.6571	0.0015
343.15	0.9502	0.117	0.390	0.01	0.03	0.9392	0.011
343.16	1.2679	0.168	0.493	0.02	0.03	1.2467	0.021
343.17	1.5449	0.223	0.581	0.02	0.03	1.5129	0.032
343.16	1.8169	0.294	0.668	0.02	0.02	1.7615	0.055
343.16	2.0299	0.373	0.742	0.02	0.02	1.9354	0.095

$$U(T, k = 2) = 0.003 \text{ K}, U(P, k = 2) = 0.0001 \text{ MPa}$$

Tableau F. 8 : Résultats des mesures du système HFO 1234yf- SE 55.

Mesures				Calculs			
T	P _{exp}	W _{ref, exp}	X _{ref, exp}	U(w, k = 2)	U(x, k = 2)	P _{calc}	ΔP
K	MPa					MPa	MPa
323.17	0.0476	0.00520	0.0246	0.006	0.003	0.0378	0.010
323.17	0.1110	0.0142	0.0651	0.001	0.006	0.0961	0.015
323.18	0.2377	0.0349	0.148	0.003	0.01	0.2105	0.027
323.17	0.4177	0.0670	0.257	0.006	0.02	0.3705	0.047
323.17	0.6327	0.111	0.376	0.009	0.02	0.5853	0.047
323.17	0.8844	0.176	0.508	0.01	0.02	0.8874	0.0030
323.17	1.1040	0.259	0.628	0.02	0.02	1.2061	0.10
323.17	1.2237	0.334	0.708	0.02	0.01	1.3965	0.17
323.17	1.2892	0.420	0.777	0.02	0.01	1.4929	0.20
323.17	1.3008	0.485	0.820	0.02	0.009	1.5002	0.20
323.17	1.3013	0.534	0.847	0.01	0.007	1.4819	0.18
323.16	1.3018	0.576	0.867	0.01	0.006	1.4572	0.16
323.17	1.3020	0.611	0.884	0.01	0.005	1.4323	0.13
332.99	0.0871	0.00933	0.0435	0.001	0.005	0.0899	0.0028
333.00	0.2128	0.0265	0.116	0.003	0.01	0.2294	0.017
333.01	0.3704	0.0483	0.197	0.005	0.02	0.3859	0.015
333.00	0.5601	0.0743	0.279	0.007	0.02	0.5634	0.0033
333.00	0.7667	0.104	0.359	0.009	0.02	0.7629	0.0038
333.00	1.0585	0.127	0.412	0.01	0.03	0.9161	0.14
333.00	1.4022	0.177	0.508	0.02	0.03	1.2380	0.16
343.01	0.0859	0.00753	0.0353	0.001	0.005	0.0843	0.0016
343.01	0.2150	0.0214	0.0955	0.003	0.01	0.2197	0.0047
343.01	0.4163	0.0449	0.185	0.005	0.02	0.4202	0.0040
343.01	0.6198	0.0699	0.266	0.008	0.02	0.6220	0.0022
343.02	0.8227	0.0955	0.337	0.01	0.03	0.8259	0.0032
343.01	1.0526	0.122	0.401	0.01	0.03	1.0349	0.018
343.01	1.3168	0.153	0.465	0.02	0.03	1.2786	0.038
343.00	1.6374	0.204	0.553	0.02	0.03	1.6670	0.030
343.01	1.9078	0.241	0.604	0.02	0.03	1.9180	0.010

$$U(T, k = 2) = 0.003 \text{ K}, U(P, k = 2) = 0.0001 \text{ MPa}$$

Tableau F. 9 : Résultats des mesures du système HFO 1234yf- SE 170.

Mesures				Calculs			
T	P _{exp}	W _{ref, exp}	X _{ref, exp}	U(w, k = 2)	U(x, k = 2)	P _{calc}	ΔP
K	MPa					MPa	MPa
333.16	0.0822	0.00922	0.0429	0.001	0.005	0.0844	0.0022
333.16	0.2248	0.0290	0.126	0.003	0.01	0.2415	0.017
333.17	0.4423	0.0616	0.240	0.006	0.02	0.4554	0.013
333.16	0.7001	0.104	0.360	0.01	0.02	0.6911	0.0090
333.16	0.9283	0.149	0.457	0.01	0.02	0.9002	0.028
333.16	1.1664	0.203	0.552	0.01	0.02	1.1176	0.049
333.16	1.3677	0.268	0.638	0.02	0.02	1.3182	0.050
333.16	1.5219	0.340	0.713	0.02	0.02	1.4771	0.045
333.17	1.6036	0.406	0.767	0.02	0.01	1.5707	0.033
343.15	0.0705	0.00562	0.0265	0.0008	0.004	0.0707	0.00019
343.16	0.2766	0.0236	0.104	0.004	0.01	0.2719	0.0047
343.16	0.6117	0.0627	0.244	0.009	0.03	0.6308	0.019
343.15	1.1833	0.136	0.431	0.02	0.04	1.1587	0.025
343.16	1.5101	0.195	0.539	0.02	0.04	1.5004	0.010
343.16	1.7478	0.249	0.615	0.02	0.03	1.7500	0.0022
343.17	1.9433	0.310	0.684	0.02	0.02	1.9616	0.018

$$U(T, k = 2) = 0.003 \text{ K}, U(P, k = 2) = 0.0001 \text{ MPa}$$

Le tableau F. 10 regroupe les données de solubilité du mélange HFO-1336mzz(Z) - SE 220. Ces données sont tracées dans la Figure IV. 14.

Tableau F. 10 : Résultats des mesures du système HFO-1336mzz(Z) - SE 220.

Mesures				Calculs			
T	P _{exp}	W _{ref, exp}	X _{ref, exp}	U(w, k = 2)	U(x, k = 2)	P _{calc}	ΔP
K	MPa					MPa	MPa
333.01	0.0694	0.0897	0.248	0.001	0.003	0.0695	0.000090
333.01	0.1516	0.245	0.520	0.004	0.005	0.1502	0.0015
333.03	0.2063	0.403	0.709	0.006	0.005	0.2085	0.0023
333.03	0.2299	0.570	0.816	0.008	0.005	0.2310	0.0010
333.03	0.2405	0.682	0.878	0.008	0.004	0.2362	0.0042
383.02	0.2019	0.0776	0.220	0.003	0.007	0.2024	0.00049
383.02	0.4691	0.220	0.487	0.007	0.009	0.4712	0.0021
383.00	0.6895	0.395	0.686	0.008	0.007	0.6961	0.0066
383.00	0.8060	0.578	0.821	0.01	0.006	0.8107	0.0047

383.01	0.8408	0.687	0.881	0.009	0.004	0.8350	0.0058
$U(T, k = 2) = 0.003 \text{ K}$, $U(P, k = 2) = 0.0001 \text{ MPa}$							

Le tableau F. 11 regroupe les données de solubilité du mélange HFO-1233zd(E) – SE 220. Ces données sont tracées dans la Figure IV. 15.

Tableau F. 11 : Résultats des mesures du système HFO – 1233zd(E) - SE 220.

Mesures				Calculs			
T	P _{exp}	W _{ref, exp}	X _{ref, exp}	U(w, k = 2)	U(x, k = 2)	P _{calc}	ΔP
K	MPa					MPa	MPa
332.96	0.0762	0.0893	0.292	0.001	0.003	0.0821	0.0059
332.96	0.1728	0.225	0.550	0.004	0.005	0.1629	0.0099
332.96	0.2683	0.396	0.734	0.007	0.006	0.2537	0.015
332.95	0.3358	0.568	0.847	0.01	0.006	0.3262	0.0095
332.93	0.3752	0.706	0.910	0.01	0.005	0.3611	0.014
382.91	0.2418	0.0732	0.250	0.003	0.008	0.2418	0.000011
382.92	0.5376	0.211	0.530	0.006	0.009	0.5382	0.00057
382.91	0.8350	0.379	0.720	0.009	0.007	0.8332	0.0018
382.90	1.0700	0.560	0.843	0.01	0.006	1.0736	0.0036
382.90	1.1900	0.708	0.911	0.01	0.005	1.1869	0.0031

$U(T, k = 2) = 0.003 \text{ K}$, $U(P, k = 2) = 0.0001 \text{ MPa}$

Les tableaux F. 12 à IV. 16 regroupent les données de solubilité des mélanges HFO-1234ze(E) – POE 80/SE 55/SE 170/POE 380/POE 520, respectivement. Ces données sont tracées dans les Figure IV. 16 à IV. 21.

Tableau F. 12 : Résultats des mesures du système HFO – 1234ze(E) – POE 80.

Mesures				Calculs			
T	P _{exp}	W _{ref, exp}	X _{ref, exp}	U(w, k = 2)	U(x, k = 2)	P _{calc}	ΔP
K	MPa					MPa	MPa
333.16	0.0571	0.0112	0.0517	0.0007	0.003	0.0577	0.00061
333.16	0.1433	0.0284	0.123	0.002	0.007	0.1381	0.0052
333.15	0.2616	0.0588	0.232	0.003	0.01	0.2662	0.0046
333.15	0.4079	0.100	0.350	0.005	0.01	0.4239	0.016
333.15	0.5900	0.152	0.463	0.007	0.01	0.5995	0.0095
333.16	0.7722	0.214	0.568	0.009	0.01	0.7832	0.011
333.16	0.9519	0.282	0.655	0.01	0.01	0.9418	0.010
333.16	1.1816	0.363	0.733	0.01	0.01	1.0769	0.10
343.15	0.0569	0.00969	0.0451	0.0007	0.003	0.0563	0.00059
343.16	0.1646	0.0308	0.133	0.002	0.008	0.1670	0.0024
343.16	0.3368	0.0670	0.257	0.004	0.01	0.3371	0.00034
343.16	0.5597	0.119	0.394	0.007	0.02	0.5559	0.0038
343.16	0.8194	0.188	0.528	0.01	0.02	0.8165	0.0030
343.16	1.0412	0.261	0.630	0.01	0.02	1.0420	0.00079
343.15	1.2356	0.345	0.718	0.01	0.01	1.2394	0.0039
343.16	1.3895	0.442	0.793	0.02	0.01	1.3910	0.0015

$$U(T, k = 2) = 0.003 \text{ K}, U(P, k = 2) = 0.0001 \text{ MPa}$$

Tableau F. 13 : Résultats des mesures du système HFO – 1234ze(E) – SE 55.

Mesures				Calculs			
T	P _{exp}	W _{ref, exp}	X _{ref, exp}	U(w, k = 2)	U(x, k = 2)	P _{calc}	ΔP
K	MPa					MPa	MPa
323.01	0.0303	0.00739	0.0347	0.0004	0.002	0.0217	0.0086
323.01	0.0880	0.0252	0.111	0.001	0.005	0.0774	0.011
323.01	0.2331	0.0721	0.273	0.004	0.01	0.2353	0.0022
323.01	0.3922	0.129	0.418	0.006	0.01	0.4259	0.034
323.01	0.5532	0.193	0.536	0.008	0.01	0.6137	0.061
323.01	0.7196	0.272	0.643	0.01	0.01	0.8017	0.082
323.01	0.8973	0.336	0.710	0.01	0.01	0.9206	0.023
<hr/>							
333.01	0.0535	0.0167	0.0755	0.0009	0.005	0.0557	0.0023
333.01	0.1361	0.0372	0.157	0.002	0.01	0.1297	0.0064
333.00	0.2793	0.0752	0.282	0.005	0.02	0.2728	0.0065
333.01	0.4844	0.132	0.424	0.008	0.03	0.4840	0.00043
333.00	0.6899	0.200	0.547	0.01	0.03	0.7111	0.021
333.01	0.8788	0.263	0.633	0.01	0.03	0.8929	0.014
333.00	1.0715	0.326	0.700	0.01	0.02	1.0437	0.028
<hr/>							
343.01	0.0703	0.0294	0.127	0.0009	0.003	0.1149	0.045
343.01	0.1630	0.0464	0.190	0.002	0.007	0.1863	0.023
343.00	0.2979	0.0731	0.276	0.004	0.01	0.3008	0.0029
343.01	0.4736	0.107	0.367	0.006	0.01	0.4471	0.027
343.01	0.6671	0.148	0.456	0.007	0.01	0.6154	0.052
343.00	0.8623	0.190	0.531	0.009	0.01	0.7787	0.084
343.01	1.0387	0.228	0.588	0.01	0.01	0.9155	0.12
343.01	1.2225	0.261	0.630	0.01	0.01	1.0253	0.20
343.02	1.3800	0.296	0.670	0.01	0.01	1.1361	0.24
343.01	1.5626	0.339	0.712	0.01	0.01	1.2586	0.30

$$U(T, k = 2) = 0.003 \text{ K}, U(P, k = 2) = 0.0001 \text{ MPa}$$

Tableau F. 14 : Résultats des mesures du système HFO – 1234ze(E) – SE 170.

Mesures				Calculs			
T	P _{exp}	W _{ref, exp}	X _{ref, exp}	U(w, k = 2)	U(x, k = 2)	P _{calc}	ΔP
K	MPa					MPa	MPa
333.16	0.1371	0.0295	0.128	0.002	0.007	0.1377	0.00067
333.16	0.3055	0.0700	0.266	0.004	0.01	0.3025	0.0031
333.16	0.4602	0.111	0.376	0.006	0.01	0.4566	0.0036
333.16	0.6330	0.163	0.484	0.008	0.01	0.6346	0.0017
333.16	0.7743	0.212	0.564	0.009	0.01	0.7821	0.0079
333.16	0.9333	0.279	0.651	0.01	0.01	0.9475	0.014
333.16	1.0834	0.367	0.737	0.01	0.01	1.0972	0.014
333.16	1.2060	0.473	0.812	0.02	0.01	1.1951	0.011
343.15	0.0649	0.00971	0.0452	0.0008	0.003	0.0615	0.0034
343.15	0.1831	0.0330	0.141	0.002	0.009	0.1943	0.011
343.17	0.3759	0.0709	0.269	0.005	0.01	0.3901	0.014
343.16	0.6975	0.141	0.442	0.01	0.02	0.7172	0.020
343.16	1.0663	0.241	0.605	0.02	0.02	1.0979	0.032
343.16	1.3732	0.358	0.729	0.02	0.02	1.3881	0.015
343.16	1.5554	0.450	0.798	0.02	0.01	1.5100	0.045
373.68	0.3866	0.0219	0.0976	0.003	0.01	0.3328	0.054
373.69	0.5538	0.0330	0.142	0.005	0.02	0.4885	0.065
373.68	0.7192	0.0475	0.194	0.006	0.02	0.6836	0.036
373.68	0.8988	0.0593	0.233	0.008	0.03	0.8378	0.061
373.68	1.0513	0.0752	0.282	0.009	0.03	1.0430	0.0084
373.68	1.1839	0.0893	0.321	0.01	0.03	1.2202	0.036
373.68	1.4441	0.116	0.387	0.01	0.03	1.5445	0.10
373.69	1.6258	0.130	0.419	0.01	0.03	1.7172	0.091
373.68	1.9853	0.182	0.517	0.02	0.03	2.3127	0.33
373.69	2.5488	0.295	0.669	0.02	0.02	1.1074	1.4
373.69	2.9657	0.461	0.805	0.02	0.01	2.8420	0.12
423.43	0.4788	0.0123	0.0565	0.003	0.02	0.4925	0.014
423.42	0.9985	0.0241	0.106	0.008	0.03	0.9327	0.066
423.42	1.6946	0.0473	0.193	0.01	0.04	1.7115	0.017
423.42	2.3381	0.0728	0.275	0.02	0.05	2.4567	0.12
423.43	3.2449	0.106	0.364	0.02	0.06	3.2901	0.045
423.44	3.6517	0.117	0.389	0.03	0.07	3.5311	0.12
423.46	4.3077	0.151	0.463	0.03	0.07	4.2484	0.059
423.49	4.9941	0.187	0.527	0.04	0.07	4.9119	0.082

423.43	5.7370	0.241	0.605	0.05	0.06	5.8266	0.090
$U(T, k = 2) = 0.003 \text{ K}$, $U(P, k = 2) = 0.0001 \text{ MPa}$							

Tableau F. 15 : Résultats des mesures du système HFO – 1234ze(E) – POE 380.

Mesures				Calculs			
T	P _{exp}	W _{ref, exp}	X _{ref, exp}	U(w, k = 2)	U(x, k = 2)	P _{calc}	ΔP
K	MPa					MPa	MPa
353.31	0.0900	0.00518	0.0245	0.0007	0.003	1.2075	0.031
353.32	0.4179	0.0255	0.112	0.004	0.01	4.9029	0.072
353.32	0.5036	0.0272	0.119	0.004	0.02	5.1587	0.012
353.32	0.6905	0.0403	0.168	0.006	0.02	6.8638	0.0041
353.32	0.8307	0.0510	0.206	0.007	0.02	8.0385	0.027
353.32	0.9652	0.0665	0.256	0.008	0.03	9.4616	0.019
353.32	1.3372	0.138	0.435	0.01	0.02	13.7204	0.035
353.32	1.5169	0.178	0.511	0.01	0.02	15.2782	0.011
353.32	1.6708	0.227	0.586	0.01	0.02	16.6937	0.0014
353.33	1.8086	0.285	0.658	0.01	0.01	17.8990	0.019
353.32	1.8868	0.343	0.715	0.01	0.01	18.7048	0.016
353.32	1.9389	0.411	0.771	0.009	0.007	19.2815	0.011
353.32	1.9884	0.540	0.850	0.008	0.004	19.6417	0.024
422.96	0.3599	0.0224	0.0994	0.004	0.01	0.3554	0.0045
422.96	1.2427	0.0726	0.274	0.01	0.04	1.3033	0.061
422.97	2.1995	0.118	0.393	0.02	0.05	2.1935	0.0060
422.96	2.5268	0.127	0.413	0.03	0.05	2.3719	0.15
422.96	3.1265	0.168	0.494	0.03	0.05	3.1270	0.00054
422.97	3.7345	0.208	0.559	0.03	0.05	3.8259	0.091
422.97	4.1650	0.227	0.587	0.04	0.05	4.1486	0.016

$U(T, k = 2) = 0.003 \text{ K}$, $U(P, k = 2) = 0.0001 \text{ MPa}$

Tableau F. 16 : Résultats des mesures du système HFO – 1234ze(E) – POE 520.

Mesures				Calculs			
T	P _{exp}	W _{ref, exp}	X _{ref, exp}	U(w, k = 2)	U(x, k = 2)	P _{calc}	ΔP
K	MPa					MPa	MPa
353.33	0.1681	0.0135	0.0619	0.002	0.01	0.1723	0.0042
353.32	0.3444	0.0265	0.116	0.005	0.02	0.3316	0.013
353.32	0.6817	0.0585	0.231	0.01	0.03	0.6876	0.0059
353.33	0.9313	0.0834	0.305	0.01	0.04	0.9341	0.0028
353.32	1.0656	0.0968	0.341	0.01	0.04	1.0535	0.012
353.32	1.5863	0.177	0.509	0.02	0.04	1.6235	0.037
353.32	1.7590	0.205	0.554	0.02	0.03	1.7661	0.0071
353.32	1.9900	0.250	0.617	0.02	0.03	1.9481	0.042
422.95	0.2146	0.0104	0.0483	0.002	0.009	0.2173	0.0027
422.94	0.5899	0.0222	0.0987	0.006	0.02	0.5630	0.027
422.92	1.6003	0.0591	0.232	0.02	0.05	1.7570	0.16
422.93	2.0897	0.0757	0.283	0.02	0.06	2.3622	0.27
422.94	2.4971	0.0752	0.282	0.03	0.08	2.3415	0.16
422.94	3.0436	0.0826	0.303	0.03	0.09	2.6255	0.42
422.94	3.8525	0.112	0.379	0.04	0.1	3.8919	0.039
422.90	4.6678	0.135	0.429	0.06	0.1	5.1375	0.47

$$U(T, k = 2) = 0.003 \text{ K}, U(P, k = 2) = 0.0001 \text{ MPa}$$

Annexe G : Viscosité cinématique des huiles de lubrification

Tableau G. 1 : Viscosité cinématique mesurée des huiles de lubrification étudiées.

POE 80		SE 55		SE 170		POE 380		POE 520		
T K	V _{exp} mm ² .s ⁻¹	V _{calc} mm ² .s ⁻¹	V _{exp} mm ² .s ⁻¹	V _{calc} mm ² .s ⁻¹	V _{exp} mm ² .s ⁻¹	V _{calc} mm ² .s ⁻¹	V _{exp} [*] mm ² .s ⁻¹	V _{calc} mm ² .s ⁻¹	V _{exp} [*] mm ² .s ⁻¹	V _{calc} mm ² .s ⁻¹
293.15	222.1	221.0	143.1	144.2						
298.15	165.3	165.5	110.5	110.1						
303.15	126.8	126.4	86.2	85.6						
308.15	98.0	98.3	68.1	67.7	227.0	226.6				
313.15	78.0	77.7	54.1	54.4	170.1	170.2	378.8	382.0	468.0	469.7
318.15	62.3	62.3	44.1	44.3	130.2	130.3				
323.15	50.3	50.7	36.5	36.5	101.8	101.5	206.7	207.6	282.7	283.3
328.15	41.6	41.8	30.5	30.5	80.0	80.3				
333.15	34.8	34.8	25.7	25.7	64.3	64.5	121.7	121.9	180.3	180.4
338.15	29.4	29.3	21.9	21.9	52.5	52.5				
343.15	25.0	24.9	18.8	18.8	43.4	43.2	76.4	76.4	120.5	120.4
353.15							50.7	50.6	83.8	83.7
363.15							35.2	35.1	60.4	60.3
373.15							25.4	25.3	44.9	44.8
383.15							19.0	18.9	34.3	34.2
393.15							14.6	14.6	26.8	26.8
403.15							11.5	11.5	21.4	21.4
413.15							9.3	9.3	17.4	17.4
423.15							7.6	7.6	14.3	14.4
433.15							6.3	6.4	12.0	12.0

* : Calculs effectués par Fuchs.

RÉSUMÉ

La chaleur fatale représente une énergie perdue qui peut être valorisée à l'aide d'une pompe à chaleur. Dans un système de réfrigération ou une pompe à chaleur, la sélection de l'huile de lubrification se fait à l'aide d'un diagramme de Daniel. Il contient les données de solubilité et de viscosité cinétique du mélange fluide frigorigène-huile de lubrification en fonction de la température, de la pression et de la composition du mélange. Ce travail de thèse propose un ensemble méthodologique pour faciliter l'obtention des diagrammes de Daniel. Un dispositif expérimental a été développé pour mesurer les données de solubilité et de viscosité cinétique du mélange fluide frigorigène-huile de lubrification. Un modèle de solubilité est couplé à un modèle de viscosité cinétique pour tracer des diagrammes de Daniel sur la base des mesures effectuées.

Ce développement s'inscrit dans le cadre d'un projet industriel porté par EDF, pour lequel une pompe à chaleur transcritique à haute température est développée, pour un séchoir industriel. La méthodologie proposée est appliquée à cette application.

MOTS CLÉS

Pompes à chaleur, Transcritique, Diagrammes de Daniel, Viscosité cinétique, Solubilité, HFO, POE, huile de lubrification.

ABSTRACT

Waste heat is lost energy that can be valorized through heat pumps. Heat pumps are efficient energetic systems for valorizing waste heat. In refrigeration systems or heat pumps, Daniel plot are used to select the adapted lubricant. It holds solubility and kinematic viscosity data of refrigerant-lubricant mixtures according to temperature, pressure and composition. This thesis work suggests a package that would make easier to plot Daniel graphs. An experimental setup was developed to measure solubility and kinematic viscosity of refrigerant-lubricant mixtures. Two models, one for solubility and one for kinematic viscosity, are coupled to plot Daniel graphs based on the experimental data obtained.

The methodology proposed is applied on an industrial project carried by EDF, for which a transcritical high temperature heat pump is developed for an industrial dryer.

KEYWORDS

Heat pumps, Transcritical, Daniel plots, Kinematic viscosity, Solubility, HFO, POE, lubricant oils.