

# *QUEL AVENIR POUR NOTRE PLANETE...*

### 1) Sécurité d'emploi:

11) Toxicologie:

**AEL:** Limite Admissible d'Exposition.

Avant d'être commercialisé, le fluide frigorigène subit une série de test pour déterminer son degré de toxicité. La connaissance de la toxicité permet de déterminer l'AEL c'est à dire la quantité maximum de fluide qui pourra être mélangé à l'air sans provoquer la moindre gêne à une personne qui le respire pendant 8 heures.

Plus l'AEL est faible plus le fluide est toxique.

L'AEL est donné en ppm (correspond à des mg/kg ou encore à des cm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>).

12) Environnement

**ODP:** Potentiel de Destruction de l'Ozone

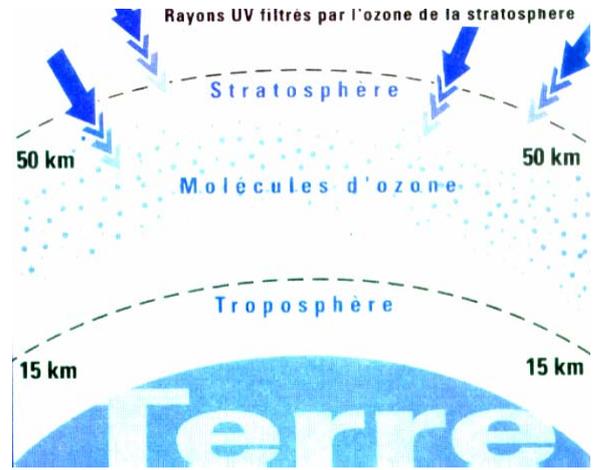
Les fluides qui s'échappent dans l'air ambiant sont entraînés vers le haut et finissent par atteindre la couche d'ozone.

Une fois là-haut, sous l'effet du soleil, les molécules de fluide se décomposent et libèrent leurs atomes de chlore. Le chlore, sous l'influence des rayons solaires, agit sur la couche d'ozone stratosphérique et la détruit.

## Qu'est ce que la couche d'ozone?

Située dans la stratosphère à une cinquantaine de kilomètres de la Terre, la couche d'ozone ( $O_3$ ) a pour rôle de filtrer les rayons ultra violet émis par le soleil et de ne laisser passer que les UV "inoffensifs" pour l'homme.

Une diminution ou une disparition de la couche d'ozone aurait des conséquences graves, la plus sérieuse étant l'augmentation du nombre de cancer de la peau chez les humains.

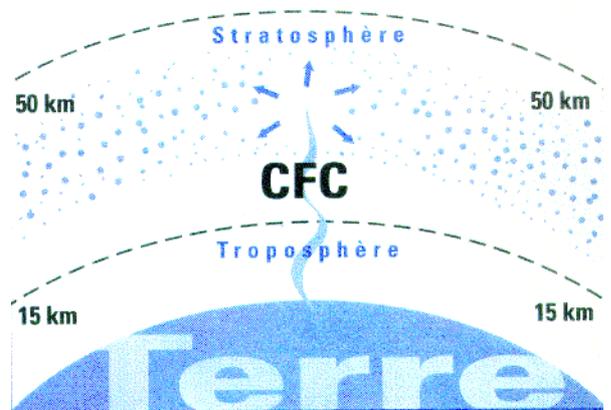


( doc Du Pont )

## Le chlore et la couche d'ozone:

Les **HFA** (CFC et HCFC) contiennent du chlore, lorsqu'ils arrivent dans la stratosphère sont décomposés par la lumière.

Les atomes de chlore formés agissent sur l'ozone en le transformant en oxygène moléculaire ( $O_2$ ) et oxyde de chlore (CLO). Un atome de chlore peut détruire des milliers d'atomes d'ozone (de 10 000 à 100 000).



( doc Du Pont )

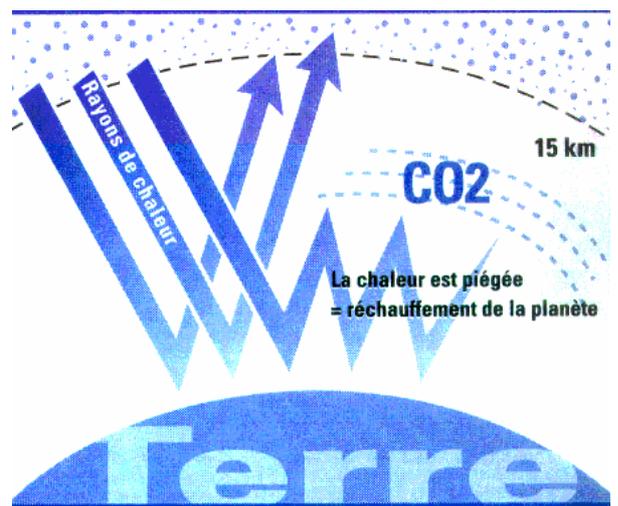
La nouvelle génération de fluides est composée de produits sans chlore et chaque fluide est dorénavant doté d'un indice ODP correspondant à sa faculté à détruire l'ozone.

L'ODP est égale à zéro pour un fluide sans action sur l'ozone.

## Effet de serre:

(chaleur piégée par le  $CO_2$ ).

Les rayonnements solaires sont convertis en chaleur au contact de la terre. Une partie de cette chaleur est renvoyée vers l'espace sous forme de rayons IR. Certains gaz ne laissent pas passer ces radiations et renvoient celle-ci vers la terre. La chaleur est donc piégée comme dans une serre.



( doc Du Pont )

Si aucune action n'est menée, une augmentation de 2,5°C de la température moyenne de la terre est prévue pour 2050, (d'après une modélisation vérifiée et confirmée en 1995 par l'ONU) des pays entiers seraient inondés et 150 Millions de personnes seraient alors sans abri.

### L'effet de serre direct:

L'effet de serre direct est appelé GWP. (GWP: Global Warming Potential - Potentiel d'action sur le réchauffement de la terre sur 100 ans).

L'ESD d'une installation frigorifique est fonction de la quantité de fluide frigorigène contenu mais doit se calculer sur la durée de vie de l'installation et sur la qualité du confinement.

$$\text{ESD} = \text{GWP} (\text{qf} + \text{qc} \times \text{n})$$

qf = quantité de fluide contenue dans le circuit frigorifique,

qc = quantité annuelle de fluide consommé ( fuites...),

n = durée de vie de l'installation.

### Effet indirect ( ESI ):

Il est dû au dégagement de CO<sup>2</sup> produit pour assurer le fonctionnement de l'installation durant toute sa vie.

Pour les systèmes fonctionnant à l'électricité, la quantité de CO<sup>2</sup> dégagé pour produire 1 kWh électrique dépend des pays et varie de 0,005 à 1,1 kg de CO<sup>2</sup> / kWh. La moyenne internationale est de l'ordre de 0,65 kg de CO<sup>2</sup> / kWh électrique produit. En France, elle est de 0,13 kg de CO<sup>2</sup> / kWh.

$$\text{ESI} = 0,65 \times \text{C} \times \text{n}$$

(dans lequel C représente la consommation annuelle d'énergie électrique)

### Effet de serre global ESG ou TEWI (Total Equivalent Warming Impact):

C'est la somme de l'effet de serre direct et indirect induit par l'utilisation des fluides frigorigènes.

$$\text{ESG} = \text{TEWI} = \text{ESD} + \text{ESI}$$

En fait, étant donné que les installations perdront de moins en moins de fluide, le facteur prédominant dans l'ESG et la consommation d'énergie du système frigorifique.

On cherchera donc à utiliser des systèmes ayant le meilleur COP (coefficient de performance) possible.

### 13) Tableau récapitulatif

Fluide	ODP	GWP	Durée de vie en années	AEL en ppm	Inflammable
<b>R 11</b>	1	1	60	1000	N
<b>R 12</b>	0.9	2.8	120	1000	N
<b>R 22</b>	0.04	0.32	15	1000	N
<b>NH 3</b>	0	0		25	O
<b>R 123</b>	0.013	0.017		10	N
<b>R 134a</b>	0	0.24	15	1000	N
<b>R 404A</b>	0	0.9		1000	N
<b>R 502</b>	0.15	4		1000	N

Pour le GWP la référence est le R 11 mais si on prend le CO<sup>2</sup> comme référence égale à 1 les fluides frigorigènes ont un GWP d'environ 3000.

Durée de vie:

Afin que les fluides provoquent le moins de dégât possible s'ils sont accidentellement libérés dans l'atmosphère, les producteurs proposent des fluides avec une courte durée de vie. Les fluides contenant de l'hydrogène sont les mieux placés.

14) Choix d'un fluide frigorigène:

**Les fluides frigorigènes sont classés en quatre catégories:**

- les CFC,
- les HCFC,
- les HFC,
- les fluides naturels (NH<sub>3</sub>, propane, isobutane).

Les CFC sont interdits dans la CEE depuis le 01/01/95, les HCFC sont réglementés depuis le 01/01/96. A cette même date, ils sont interdits dans les réfrigérateurs et les congélateurs ménagers, dans les climatiseurs de voiture et de transport par route.

Au 01/01/1998 ils sont interdits pour la climatisation dans les transports par rail.

Au 01/01/2000 pour les entrepôts frigorifiques et les équipements ayant une puissance à l'arbre supérieure à 150 kW.

**Il ne reste plus que les HFC (ESD important)  
et les fluides naturels (toxique, inflammables, explosif).**

## 2) Rappel des définitions:

### **Chaleur sensible:**

C'est la quantité de chaleur qui provoque la variation de température d'un corps sans modifier son état physique

### **Chaleur latente:**

C'est la quantité de chaleur qui provoque le changement d'état d'un corps sans modifier sa température.

### **Chaleur latente massique de vaporisation:**

C'est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 kg d'un corps pour le faire passer de l'état liquide à l'état gazeux sans élever sa température.

### **Température critique ou pression critique:**

C'est le point d'équilibre (relation pression température) au dessus duquel on ne peut plus différencier la phase liquide de la phase gazeuse d'un même corps. Aucune condensation n'est donc possible, le fluide est dit en l'état supercritique.

### **Température catastrophique:**

C'est la température maximale supportable par un fluide dans un circuit en présence d'huile et de cuivre. Au delà de cette température le fluide se décompose et forme des acides fluorhydriques et chlorhydriques.

En règle générale c'est en fin de compression que l'on approche le plus cette température.

### **Mélange azéotropique:**

C'est un mélange pour lequel la composition des phases liquides ou vapeurs en équilibres thermodynamiques est identique ce qui fait que la température ne varie pas au cours des changements d'états (vaporisation, condensation) à pression constante.

### **Mélange zéotropique:**

C'est un mélange pour lequel la composition des phases liquides ou vapeurs en équilibres thermodynamiques est différente ce qui fait que la température varie au cours des changements d'états (vaporisation, condensation) à pression constante.

### **Ecart de distillation:**

C'est la différence de température entre le début et la fin du changement d'état à pression constante. Nous pouvons l'appeler aussi glide ou glissement.

### **Le point d'ébullition:**

Il s'agit de la température d'ébullition sous pression atmosphérique. Cette température doit être telle que la pression dans le circuit reste supérieure à la pression atmosphérique, afin d'éviter les entrées d'air.

**info:** il existe des installations qui fonctionnent en dessous de la pression atmosphérique.

### **3) Les qualités d'un fluide frigorigène:**

Un fluide frigorigène est une substance qui évolue dans le circuit frigorifique et qui grâce à un phénomène Endothermique absorbe la chaleur et la restitue par le biais d'un phénomène Exothermique. On utilise donc leurs chaleurs latentes de vaporisation ou de condensation.

Les fluides utilisés à l'heure actuelle sont essentiellement à l'exception de l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) des dérivés chlorofluorés d'hydrocarbures (méthane CH<sub>4</sub> ou éthane C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>).

Bien qu'aucun fluide ne soit parfait, nous allons décrire ci-après les qualités et les caractéristiques d'un fluide idéal. Le fluide frigorigène idéal devrait en premier lieu satisfaire aux exigences de sécurité d'emploi:

- non toxique,
- non inflammable,
- non amplificateur de l'effet de serre,
- neutre vis-à-vis des denrées.

Le fluide devrait être aussi facile à employer:

- sans effet sur les composants du circuit frigorifique,
- facilement détectable en cas de fuite,
- miscible avec les huiles frigorifiques.

Enfin, ses caractéristiques physiques devraient le rendre performant aux conditions d'utilisation dans le circuit frigorifique.

Chaque fluide frigorigène ayant sa propre composition chimique possède donc des caractéristiques particulières.

Ces caractéristiques qui sont physiques, chimiques, et thermodynamiques, permettent de choisir le fluide le mieux approprié à l'installation prévue.

#### 31) Caractéristiques physiques:

- température d'évaporation la plus basse possible (pour éviter de travailler au vide),
- volume massique des vapeurs faible (pour diminuer la cylindrée du compresseur),
- pression de condensation modérée,
- température critique élevée (pour limiter le taux de vaporisation au détendeur),
- ininflammabilité,
- Inexplosibilité,
- chaleur latente de vaporisation importante (pour diminuer le débit horaire du fluide),

#### 32) Caractéristiques chimiques

- stabilité thermique et chimique (pour ne pas détruire l'huile, les métaux, les joints, ni agresser les denrées et les personnes),
- miscibilité avec les lubrifiants,
- solubilité dans l'eau,
- inertie chimique vis à vis des matériaux utilisés,
- - détection des fuites facile.

#### 33) Caractéristiques thermodynamiques

Celles-ci sont données par des tableaux (ou abaqués) qui permettent de connaître, en fonction de sa température, les différentes caractéristiques telles que pression, volume massique, enthalpie, etc...

On peut également ajouter à ces caractéristiques certains critères économiques tels que prix de revient et disponibilité.

#### 4) Désignation numérique:

41) Hydrocarbures de la série des alcanes et leurs dérivés halogénés:

Lorsqu'il y a présence de Brome on fait suivre le numéro du fluide de la lettre B. Leurs compositions chimiques sont caractérisées par une numérotation dont la base est la suivante:

- **chiffre des unités** = nombre d'atomes de fluor,
- **chiffre des dizaines - 1** = nombre des atomes d'hydrogène,
- **chiffre des centaines + 1** = nombre des atomes de carbone,
- les atomes de chlore ne sont pas pris en compte,

La structure chimique de la molécule est complétée avec du chlore jusqu'à atteindre la bonne valence des atomes de carbone (4 pour les dérivés du méthane et 6 pour les dérivés de l'éthane).

Dans le cas où existent plusieurs isomères ayant la même formule chimique brute, cette désignation numérique est complétée par l'adjonction de lettres minuscules rendant compte de la symétrie des molécules.

Exemples:

##### R 12

R = fluide frigorigène

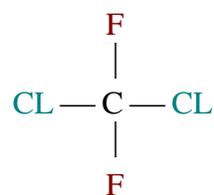
Unité = 2  $\Rightarrow$  2 atomes de fluor

Dizaine = 1  $\Rightarrow$  1 - 1 = 0 atome d'hydrogène

Centaine = 0  $\Rightarrow$  0 + 1 = 1 atome de carbone

donc F = 2 H = 0 C = 1

$\Rightarrow$  CCL<sub>2</sub>F<sub>2</sub> Dichlorodifluorométhane



##### R 22

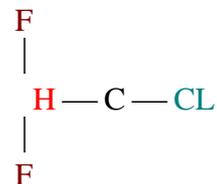
R = fluide frigorigène

Unité = 2 atomes de fluor

Dizaine = 2  $\Rightarrow$  2 - 1 = 1 atome d'hydrogène

Centaine = 0 + 1 = 1 atome de carbone donc F = 2 H = 1 C = 1

$\Rightarrow$  CHCLF<sub>2</sub> Chlorodifluorométhane



##### R 134 a (a, b ou c pour asymétrique)

R = fluide frigorigène

Unité = 4 atomes de fluor

Dizaine = 3  $\Rightarrow$  3 - 1 = 2 atomes d'hydrogène

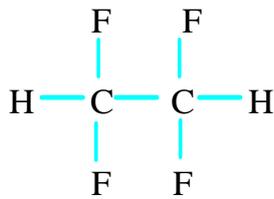
Centaine = 1  $\Rightarrow$  1 + 1 = 2 atomes de carbone

donc F = 4 H = 2 C = 2 soit C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>

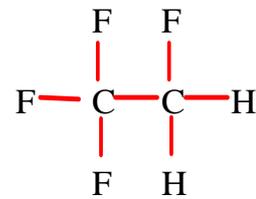
2 Isomères possibles:

CHF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>  $\Rightarrow$  le HFC 134

CH<sub>2</sub>F-CF<sub>3</sub>  $\Rightarrow$  le HFC 134 a



R134



R134a

42) Alcènes et dérivés halogénés d'alcènes:

R1 (udc) 1 pour 1000 exemple le R 1150

43) Hydrocarbures cyclés et dérivés cyclés (C pour cyclé):

RC... exemple le RC 270

44) Composés organiques divers: (isobutane).

R 600 exemple le R 630 (méthylamine)

45) Composés inorganiques divers:

R 700

Pour obtenir le numéro d'identification des fluides on ajoute la masse moléculaire à 700

exemple:  $\text{NH}_3 = 14 (\text{N}) + 3 \times 1 (\text{H}) + 700 = 717$  d'où R 717

46) Mélange zéotrope:

R 400 le numéro d'identification des fluides est arbitraire

exemple le R 404A

47) Mélange azéotrope:

R 500 le numéro d'identification des fluides est arbitraire

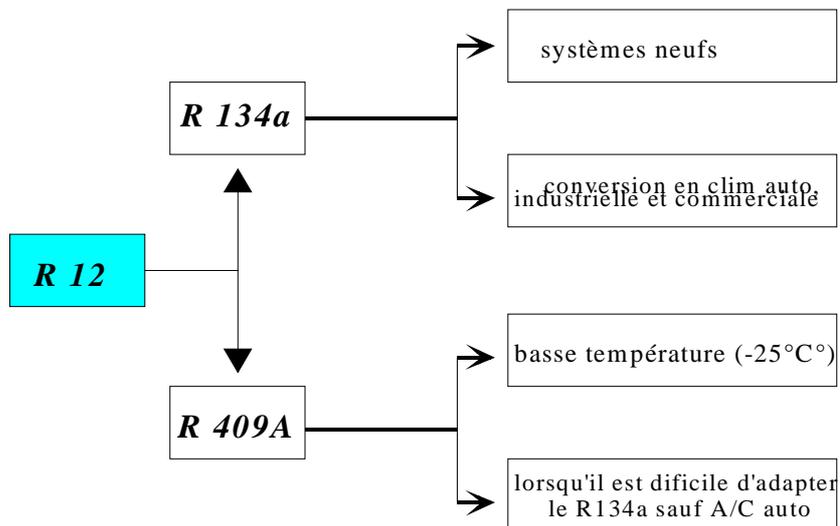
exemple le R 502

## 5) Tableau récapitulatif:

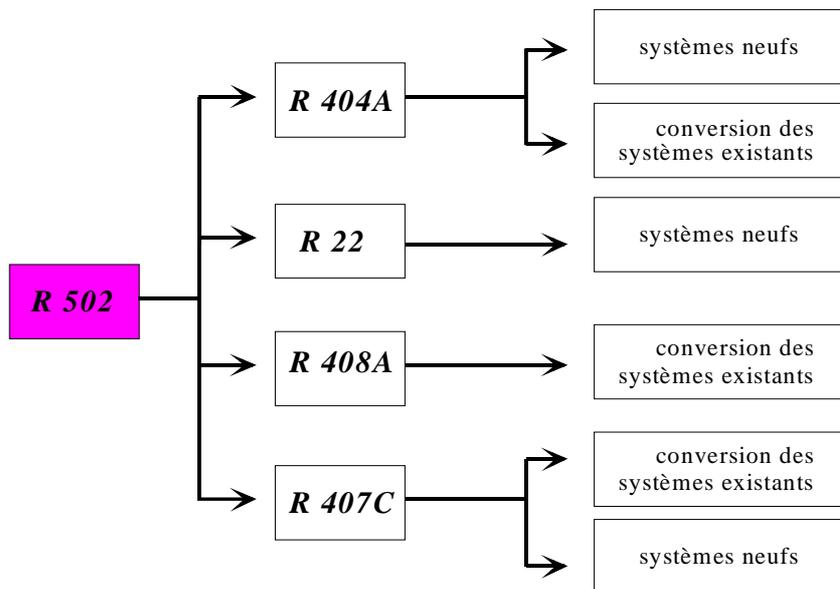
	<b>R 12</b>	<b>R 22</b>	<b>R 502</b>	<b>R 134 a</b>
désignation chimique	dichlorodifluoro méthane	chlorodifluoro méthane	mélange azéotrope	tétrafluoro éthane
formule chimique	CCL <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	CHCLF <sub>2</sub>	R 22: 48,8 % R 115: 51,2 %	CH <sub>2</sub> F-CF <sub>3</sub>
pt. d'ébullition à 1 bar °C	- 29,8	- 40,8	- 45,6	-26,1
écart de distillation	0	0	0	0
temp. critique °C	112	96	82,16	101,1
pression critique bar	41,15	49,77	40,75	40,60
temp. catastrophique °C	120	150	150	150

## 6) Les nouveaux fluides

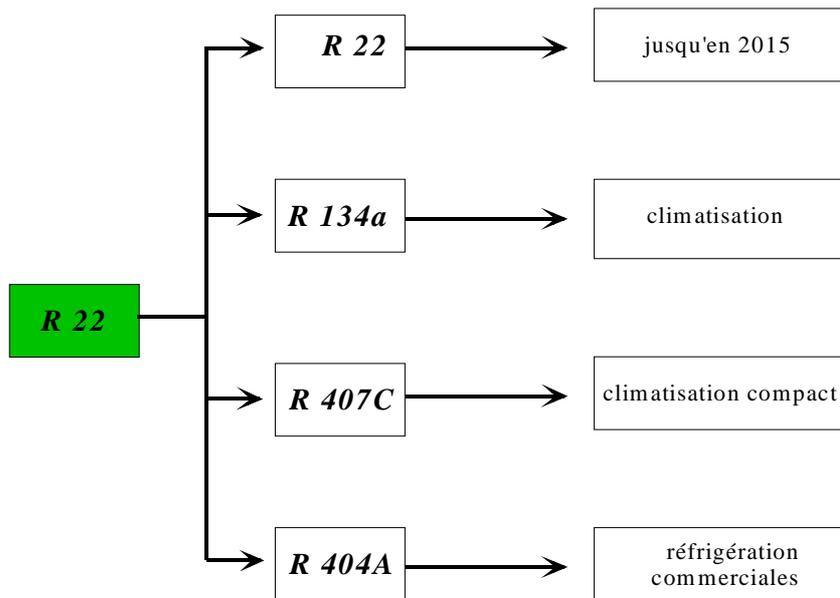
61) Le remplacement du R 12:



62) Le remplacement du R 502:



63) Le remplacement du R 22:



64) Tableau sur les nouveaux fluides:

	<b>R 401 A</b>	<b>R 402 A</b>	<b>R404 A</b>	<b>R 408 A</b>	<b>R 409 A</b>
--	----------------	----------------	---------------	----------------	----------------

désignation chimique	mélange zéotrope	mélange zéotrope	mélange zéotrope	mélange zéotrope	mélange zéotrope
formule chimique	R22: 53 % R152a: 13 % R124: 34%	R22: 38 % R125: 60 % propane:2 %	R143a: 52% R125: 44% R134a: 4%	R22: 47% R125: 7% R143a: 46%	R22: 60% R124: 25% R142b: 15%
pt. d'ébullition à 1 bar °C	33,1	-49,2	-45,8	-44,5	-34,2
écart de distillation	6	2	0,9	0,5	8,1
temp. critique °C	108,01	75,50	72	83	107
pression critique bar	46,03	41,34	37,4	43	46

#### 65) Correspondance des fluides:

R 401A MP 39 Primagaz  
R 402A HP 80 Primagaz  
R 404A HP 62 Primagaz FX 70 Dehon Elf Ato  
R 408A FX 10 Dehon Elf Ato  
R 409A FX 56 Dehon Elf Ato  
R 413A ICEON 49 Rhone Poulenc

*Chaque fabricant de fluide commercialise leur produit sous une appellation personnelle:*

*exemple:*

*FREON: Du Pont de Nemours,  
FORANE: Elf Atochem ,  
KALTRON: Solvay,  
ALGOFRENE: Montedison,  
KLEA: Ici,  
DAIFLON: Daikin Kogyo,  
FRIGEN: Hoeschst,  
GENETRON: Allied Chemical.*

#### 66) Composition chimique:

R 401A: R22 53 % - R124 34% - R142b 13%  
R 402A: R22 38 % - R125 60 % - PROPANE 2 %  
R 404A: R134a 4 % - R125 44 % - R143a 52 %  
R 407C: R134a 52% - R32 23 % - R125 25 %

R 408A: R22 47 % - R125 7 % - R 143a 46 %  
R 409A: R 22 60 % - R 124 25 % - R 142b 15%  
R 410A: R32 50 % - R125 50%  
R 413A: R218 6% - R134a 88% - R600a (iso butane) 6 %

#### NOTES:

R 401B: HP 66 glide: 4,6°C  
R 402B: HP 81 glide: 1°C  
R 407C: KLEA 66 glide: 7,1°C  
R 407B: KLEA 61 glide: 4,1°C  
R 403A: ISCEON 69S glide: 2,5°C  
R 403B: ISCEON 69L glide: 0,9°C