



HAL
open science

Etude expérimentale de cycles de pompe à chaleur utilisant des mélanges à base de CO₂

Paul Bouteiller

► **To cite this version:**

Paul Bouteiller. Etude expérimentale de cycles de pompe à chaleur utilisant des mélanges à base de CO₂. Thermique [physics.class-ph]. Conservatoire national des arts et métiers - CNAM, 2017. Français. NNT : 2017CNAM1089 . tel-01583171

HAL Id: tel-01583171

<https://theses.hal.science/tel-01583171>

Submitted on 6 Sep 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École Doctorale Science des Métiers de l'Ingénieur

**Laboratoire de Chimie Moléculaire, Génie des Procédés Chimiques et
Energétiques**

THÈSE présentée par :

Paul BOUTEILLER

Soutenue le : **6 Avril 2017**

Pour obtenir le grade de : **Docteur du Conservatoire National des Arts et Métiers**

Discipline : Energétique, génie des procédés / Spécialité : Energétique

**Etude expérimentale de cycles de pompe à
chaleur utilisant des mélanges à base de CO₂**

THÈSE dirigée par :

M. TOBALY Pascal

Professeur, Université Paris 13, CNAM

RAPPORTEURS :

M. BONJOUR Jocelyn

Professeur, INSA de Lyon

M. JAUBERT Jean-Noël

Professeur, Université de Lorraine

JURY :

M. LEMORT Vincent, Président

Professeur, Université de Liège

Mme TERRIER Marie- France

Ingénieure de Recherche, CNAM

Mme MORIN Céline

Professeure, Université de Valenciennes

M. TRELA Marc

Docteur, elm Leblanc groupe BOSCH

Un jour j'irai vivre en théorie, car en théorie tout se passe bien.

[Anonyme]

Remerciements

A Pascal, mon Directeur de Thèse, tu m'as suivi de mon cursus d'ingénieur à cette thèse, je te remercie sincèrement, du fond du cœur, pour avoir su me pousser jusqu'au bout dans cette aventure. Merci beaucoup pour ta présence et tout le temps, même personnel, que tu nous as accordé. Je mesure la chance que j'ai eu de t'avoir pour m'encadrer dans ce projet.

Merci également à Marie-France, notre ingénieure de recherche, pour ton aide et tes recadrages, qui ont été toujours pertinents. Tu as été un repère et un soutien essentiel dans mon travail au laboratoire. Tu m'as apporté confiance et de nombreuses solutions. Merci aussi pour les moments de convivialité que tu nous as fait partager.

A toi aussi Alexandre Lacroix, assistant ingénieur, merci beaucoup. J'ai particulièrement apprécié travailler à tes côtés. Tu as été au top du début à la fin sur nos montages des bancs d'essais, où ton sens du travail bien fait a pu être apprécié de tous. Tu as de l'or entre les mains et dans la tête. Merci !

Enfin, encore merci à toute l'équipe du laboratoire CMGPCE, en particulier Brice, Florine, Mehdi, Gabriel, Pierrick, Pierre-Henri, les Louis 1 et 2, Jonathan et Innocent. J'ai partagé avec vous de très belles années qui ne seront pas aisées à dépasser en qualité. Merci aussi à Cyril qui était là au début de ce projet.

Je remercie également les membres du jury pour leur travail d'évaluation et leurs retours enrichissants. Merci pour vos critiques, aussi bien les bonnes qui encouragent et font prendre confiance, comme les moins bonnes qui me font avancer.

Merci à mes collègues d'elm Leblanc, en particulier Marc, Baptiste, Carine, Khaled, Pierre et tous les autres, à qui je dois aussi le bonheur de ces presque quatre années. Merci aussi à Georges de l'entreprise Sanden pour son support technique appuyé.

Enfin je voudrais dire mille mercis à ma compagne, Hélène Souquet, pour ton soutien précieux dans ce projet, où tu t'es engagée personnellement. Tu m'as permis de finir cette thèse en me dégageant beaucoup de temps, prenant sur le tien. Merci aussi à notre petite fille Arielle, d'être arrivée dans cette période de notre vie. Il n'y a pas mieux pour se vider la tête et se projeter dans l'avenir, tenir et avancer.

Merci aux copains, ceux de la promotion énergétique de Sup Galilée 2012, Dan, Amélie, Beanuts et Domi, pour les moments de détente si importants.

Merci à mon père, ma mère, mon Jacky, Alain, Danielle, mes frères/sœurs/beaux frères Mayrie, Benoit, Germain, Thomas, David et Julien. J'espère ne pas vous avoir trop bassiné avec mes histoires d'eau chaude.

Résumé

Cette étude consiste en l'expérimentation de mélanges de fluides frigorigènes à base de CO₂ dans les applications de pompes à chaleur domestiques. L'objectif est l'obtention de performances supérieures à celles d'une pompe à chaleur au CO₂ double-service (eau chaude sanitaire et chauffage). L'ajout d'autres composés au CO₂ déplace le point critique et, de façon plus générale, modifie les lignes d'équilibre de phases. On peut alors s'attendre à la réduction des pressions de fonctionnement et à une augmentation du rendement énergétique du cycle thermodynamique.

Une pompe à chaleur mono-étagée au CO₂ est utilisée comme référence et les conditions de température externes à la boucle thermodynamique sont invariantes. Deux scénarii sont considérés : La production d'eau chaude sanitaire (ECS), où l'eau est chauffée de 10 °C à 65 °C ; la production d'eau de chauffage (CH) où l'eau est chauffée de 30 °C à 35 °C. Dans les deux cas, l'eau glycolée en entrée de l'évaporateur est régulée à 7 °C pour simuler les conditions extérieures.

Afin de pouvoir analyser le comportement des cycles thermodynamiques avec mélanges, il est essentiel de connaître la composition du fluide frigorigène en circulation. Pour ce faire, nous avons mis au point une technique de mesure statistique et non-intrusive de la composition: des cellules optiques installées sur les tubes de la boucle permettent de recueillir les spectres d'absorption du fluide en circulation, grâce à un spectromètre proche infrarouge à transformée de Fourier. Un étalonnage méticuleux est effectué via l'acquisition de nombreux spectres d'échantillons ayant des compositions connues. Un modèle statistique est alors créé pour lier les concentrations aux données spectrales. Les compositions peuvent ensuite être estimées à partir de nouveaux spectres, dont l'acquisition rapide permet l'analyse de la composition du fluide et offrira à terme une analyse en régime dynamique de la pompe à chaleur.

Des mélanges de CO₂ & propane, et CO₂ & R-1234yf ont été testés, montrant des potentiels d'amélioration des performances de la pompe à chaleur pour les applications de chauffage des locaux. Une analyse exergétique des principaux régimes de fonctionnement permet d'identifier les points d'amélioration possibles.

Mots clés : CO₂ – Propane – R-1234yf – Mélanges – Expérimental – Pompe à Chaleur – Composition – Chimométrie – Spectroscopie

Summary

The aim of this work is to experiment CO₂ based mixtures as working fluids for heat pump applications in buildings, in order to enhance their performances compared to pure CO₂ dual services heat pumps. Since adding other chemicals to CO₂ moves the critical point and generally equilibrium lines, it is expected that lower operating pressures as well as higher global efficiencies can be reached.

A simple stage pure CO₂ cycle is used as reference, with fixed external conditions. Two scenarios are considered: water is heated from 10 °C to 65 °C for Domestic Hot Water (DHW) scenario and from 30 °C to 35 °C for Central Heating (CH) scenario. In both cases, water at the evaporator inlet is set at 7 °C to account for such outdoor temperature conditions.

In order to understand the dynamic behaviour of thermodynamic cycles with mixtures, it is essential to measure the fluid circulating composition. To this end, we have developed a non intrusive method. Online optical flow cells allow the recording of infrared spectra by means of a Fourier Transform Infra Red spectrometer. A careful calibration is performed by measuring a statistically significant number of spectra for samples of known composition. Then, a statistical model is constructed to relate spectra to compositions. After calibration, compositions are obtained by recording the spectrum in few seconds, thus allowing for a future dynamic analysis.

Mixtures of CO₂ & propane and CO₂ & R-1234yf have been tested and have shown potential enhancement of performances of the heat pump for central heating applications. An exergetic analysis is conducted which allows an evaluation of possible improvements.

Keywords: CO₂ – Propane – R-1234yf – Mixtures – Experimental – Heat Pump – Composition – Chemometrics – Spectroscopy

Table des matières

Remerciements	1-4
Résumé	1-5
Summary	1-6
Liste des Tableaux	1-10
Liste des Figures	1-11
Nomenclature	1-14
Introduction	1-16
1 Contexte général de l'étude	1-20
1.1 <i>Projet hybride 2.0 : Développement d'un système hybride avec pompe à chaleur au CO₂</i>	1-20
1.2 <i>Historique de la réfrigération</i>	1-21
1.3 <i>Réglementations sur les fluides frigorigènes</i>	1-23
1.3.1 <i>Protocole de Montréal</i>	1-23
1.3.2 <i>Directive européenne F-gas</i>	1-24
1.4 <i>Choix des fluides frigorigènes</i>	1-26
1.4.1 <i>Propriétés, avantages et contraintes des fluides naturels</i>	1-27
1.4.2 <i>Applications des fluides naturels</i>	1-27
1.5 <i>Le CO₂ dans les applications de pompe à chaleur</i>	1-29
1.5.1 <i>Le cycle transcritique</i>	1-30
1.5.2 <i>Limites physiques à l'augmentation des performances</i>	1-32
1.5.3 <i>Piste de solution pour l'augmentation des performances des PAC double-service</i>	1-34
<i>Conclusion chapitre 1</i>	1-37
2 Les mélanges à base de CO₂ – étude préliminaire	2-40
2.1 <i>Objectif d'évolution des propriétés du CO₂ pour l'amélioration des PAC double-service</i>	2-40
2.2 <i>Propriétés des mélanges</i>	2-40
2.2.1 <i>Changement d'état d'un mélange zéotrope</i>	2-41
2.2.2 <i>Evolution du point critique d'un mélange binaire</i>	2-42
2.3 <i>Modèles de mélanges via REFPROP</i>	2-43
2.4 <i>Candidats potentiels pour les mélanges à base de CO₂</i>	2-48
<i>Conclusion chapitre 2</i>	2-50
3 Banc expérimental	3-52
3.1 <i>Définition des besoins expérimentaux</i>	3-52
3.2 <i>Présentation de la boucle de pompe à chaleur</i>	3-53
3.3 <i>Interface de mesure et de contrôle</i>	3-58

3.4	<i>Pilotage du détendeur</i>	3-59
3.5	<i>Modes de fonctionnement</i>	3-61
3.5.1	Régime eau chaude sanitaire	3-61
3.5.2	Régime chauffage.....	3-61
3.6	<i>Acquisition des mesures</i>	3-61
3.6.1	Chaîne de mesure des températures	3-61
3.6.2	Autres capteurs	3-64
3.6.3	Traitement des données	3-65
3.6.4	Calculs d'incertitudes sur la mesure des COP	3-66
	<i>Conclusion chapitre 3</i>	3-68
4	Caractérisation du banc au CO₂ pur	4-70
4.1	<i>Impact de la charge sur les régimes de fonctionnement</i>	4-70
4.2	<i>Détermination des hautes pressions optimales</i>	4-72
4.3	<i>Rendements du compresseur</i>	4-77
4.4	<i>Analyses exergetiques</i>	4-85
4.5	<i>Comparaison des points de fonctionnement optimaux pour les deux régimes</i>	4-88
4.6	<i>Evolution des pertes exergetiques lors de la variation de la haute pression</i>	4-94
	<i>Conclusion chapitre 4</i>	4-99
5	Composition circulante du fluide	5-101
5.1	<i>Dispositifs de mesure de la composition du fluide frigorigène</i>	5-101
5.1.1	Chromatographie en phase gazeuse	5-101
5.1.2	Dispositif de spectrométrie proche infrarouge	5-106
5.2	<i>Principe général de la méthode optique de mesure de composition</i>	5-108
5.2.1	Spectres proche infrarouge	5-108
5.2.2	Démarche statistique suivie	5-112
5.3	<i>Constitution du jeu de données d'entrée pour la génération des modèles</i>	5-113
5.4	<i>Prétraitements des spectres</i>	5-117
5.5	<i>Régression par les moindres carrés partiels</i>	5-122
5.5.1	Principe général.....	5-122
5.5.2	Régression linéaire multiple (MLR) :	5-123
5.5.3	Analyse en composantes principales	5-124
5.5.4	Régression en composantes principales	5-126
5.5.5	Moindre carrés partiels	5-127
5.5.6	Mise en œuvre de la méthode	5-129
	<i>Conclusion chapitre 5</i>	5-140
6	Essais de mélanges à base de CO₂	6-143
6.1	<i>Chargement des mélanges de fluides frigorigènes</i>	6-143
6.2	<i>Précautions lors du fonctionnement de la pompe à chaleur avec des mélanges</i>	6-144
6.2.1	Démarrage.....	6-144

6.2.2	Prévention de liquide à l'aspiration du compresseur	6-144
6.2.3	Gestion de l'inflammabilité et toxicité des fluides frigorigènes.....	6-145
6.3	<i>Mesures des performances énergétiques</i>	6-146
6.3.1	7% de propane	6-148
6.3.2	15% de propane	6-150
6.3.3	18% de propane	6-152
6.3.4	23% de propane	6-153
6.3.5	Evaluation des mélanges CO ₂ et propane	6-155
6.3.6	Evaluation d'un mélange CO ₂ / R-1234yf	6-161
6.4	<i>Evolutions des compositions circulantes</i>	6-163
	<i>Conclusion chapitre 6</i>	6-165
	Synthèse et perspectives	6-167
7	Bibliographie	7-172
8	Annexes	8-175
8.1	<i>Annexe 1 : Code Arduino pour le pilotage du détendeur électronique</i>	8-175
8.2	<i>Annexe 2 : Liste des entrées/sorties du banc expérimental</i>	8-177
8.3	<i>Annexe 3 : Mesures de points de fonctionnement de la pompe à chaleur</i>	8-179
8.3.1	Annexe 3.1 : Mesures de cycles CO ₂ en mode ECS et CH pour une charge de 850g	8-179
8.3.2	Annexe 3.2: Détail des mesures des optima pour le CO ₂ pur et les mélanges.....	8-181
8.4	<i>Annexe 4 : Fiche étalonnage GC et Traitement des Données</i>	8-184
8.5	<i>Annexe 5 : Fiche d'Utilisation du Chromatographe</i>	8-185
8.6	<i>Annexe 6 : Code R pour le chargement des spectres et le traitement PLS</i>	8-186
8.6.1	Fonctions	8-186
8.6.2	Code principal : préparation des données pour la PLS, prédiction des concentrations.....	8-190
8.7	<i>Annexe 7 : Utilisation du banc et procédure de démarrage</i>	8-192

Liste des Tableaux

Tableau 1: Catégories de fluides frigorigènes. _____	1-26
Tableau 2: Fluides frigorigènes naturels. _____	1-27
Tableau 3: Résumé des données utilisées pour la détermination des propriétés de mélanges binaires dans REFPROP 9.0 (GERG 2004 – page 103). _____	2-44
Tableau 4: Données spécifiques au binaire CO ₂ / propane dans REFPROP 9.0 (GERG 2004 – page 110). _____	2-44
Tableau 5: Points critiques des candidats potentiels pour les mélanges à base de CO ₂ (REFPROP 9.0). _____	2-49
Tableau 6: Chaîne de mesure et d'étalonnage des températures. _____	3-62
Tableau 7: Autres capteurs. _____	3-64
Tableau 8: Incertitudes sur la détermination des COP. _____	3-67
Tableau 9: Mesures détaillées de quatre points de fonctionnement en régime chauffage avec une charge de 830g. _____	4-83
Tableau 10: Analyse exergétique du cycle CO ₂ pur en mode ECS. _____	4-90
Tableau 11: Analyse exergétique du cycle CO ₂ pur en mode chauffage. _____	4-91
Tableau 12: Bandes d'absorption caractérisées par groupes chimiques (Dias et Al. 2002). _____	5-110
Tableau 13: Représentation des cinq composantes du modèle. _____	5-133
Tableau 14: Mesures optimales obtenues pour chaque mélange. _____	6-155
Tableau 15: Travail de compression du fluide et puissance électrique absorbée par le compresseur en régime chauffage. _____	6-162
Tableau 16: écarts entre les compositions circulantes et les compositions chargées dans la boucle. _____	6-163
Tableau 17: Points de mesure CO ₂ pur mode ECS, charge de fluide de 850g. _____	8-179
Tableau 18: Points de mesure CO ₂ pur mode CH, charge de fluide de 850g. _____	8-180
Tableau 19: Détails de deux points de mesure à HP optimale pour le CO ₂ pur en ECS et en chauffage. _____	8-181
Tableau 20: Détails des points de mesure de performances maximales pour les mélanges CO ₂ & propane en ECS et CH. _____	8-182
Tableau 21: Détails des points de mesure de performances maximales pour les mélanges CO ₂ & R-1234yf en ECS et CH. _____	8-183

Liste des Figures

Figure 1: Evolution des températures atmosphériques globales moyennes par rapport à la période 1961-1990 (Schmidt and Karl 2016).	1-16
Figure 2: Association d'une pompe à chaleur CO ₂ et d'une chaudière à gaz.	1-20
Figure 3: Température et conservation des aliments.	1-21
Figure 4: Puits de glace du XVIIIe siècle à Diény (21-France).	1-22
Figure 5: Evolution du trou de la couche d'ozone (NASA's Earth Observing System 2012).	1-23
Figure 6: Trou dans la couche d'ozone, le 7 Novembre de chaque année, de 2006 à 2012 (NASA's Earth Observing System 2012).	1-24
Figure 7: Quotas des HFC. Données provenant de (F-gas, 2014).	1-25
Figure 8: Principaux critères de choix d'un fluide frigorigène.	1-26
Figure 9: Profils de température lors de la génération d'ECS pour un système à condensation (a) et pour un refroidissement de fluide supercritique (b) (Austin and Sumathy 2011).	1-29
Figure 10: Cycle transcritique du CO ₂ en production d'ECS.	1-30
Figure 11: Cycle transcritique du CO ₂ en production d'eau de chauffage, pour deux hautes pressions différentes.	1-31
Figure 12: Influence de la HP sur le COP pour une température de source chaude de 40 °C et pour différentes températures de source froide. (M. Kim 2004).	1-32
Figure 13: Profils de température dans le refroidisseur de gaz - Production d'ECS avec HP _{optimale} = 93 bar et chauffage avec HP _{optimale} = 76 bar.	1-34
Figure 14: Diagramme Ts du CO ₂ pur et représentation des profils de température dans l'échangeur haute pression, pour du CO ₂ super critique pur en ligne continue et l'eau en pointillés.	1-35
Figure 15: Diagramme Ts d'un mélange CO ₂ + Propane avec xCO ₂ =0.8 et représentation des profils de température dans l'échangeur haute pression.	1-35
Figure 16: Diagramme des phases isobare pour un mélange binaire zéotropique.	2-41
Figure 17: Classification de van Konynenburg et Scott (1980) pour les équilibres de phase des mélanges binaires, selon les différents comportements des lignes critiques.	2-42
Figure 18: Diagramme PT du mélange binaire éthane (1) et CO ₂ (2). (Extrait de K. Ohgaki et T. Katayama, 1977).	2-43
Figure 19: Diagramme PT des mélanges CO ₂ et R-1234yf et R-1234ze (Extrait de Juntarachat et al. 2014).	2-43
Figure 20: Paramètres de mélanges pour les binaires CO ₂ / Propane.	2-45
Figure 21: Pressions et températures critiques des mélanges CO ₂ / Propane.	2-45
Figure 22: VLE pour le binaire CO ₂ / Propane. (Yucelen and Kidnay 1999; Hamam and Lu 1976; Nagahama et al. 1974).	2-46
Figure 23: VLE pour le binaire CO ₂ / Propane. (Reamer and Sage 1964).	2-47
Figure 24: VLE pour le binaire CO ₂ / Propane. (Niesen and Rainwater 1990).	2-47
Figure 25: Diagrammes enthalpiques pour les binaires CO ₂ / Propane et CO ₂ / DME, avec xCO ₂ = 0.9 [REFPROP 9.0).	2-48
Figure 26: Schéma de la boucle thermodynamique.	3-54
Figure 27: Schéma de la pompe à chaleur et de ses boucles auxiliaires.	3-55
Figure 28: Dispositif de déplacement des densimètres dans la boucle expérimentale.	3-56
Figure 29: Photo du banc expérimental complet.	3-57
Figure 30: Interface LabView.	3-58
Figure 31: Détendeur électronique.	3-59
Figure 32: Ordre d'excitation des phases du détendeur pour l'ouverture et la fermeture.	3-60
Figure 33: Carte Arduino pour le pilotage du détendeur.	3-60
Figure 34: Installation des fils de la sonde PT 100 de référence.	3-63
Figure 35: Sonde étalon de température assemblée.	3-63
Figure 36: Positions des capteurs.	3-64

Figure 37: Mesure typique du COP en régime ECS stabilisé. COP moyen = 3,48. Ecart type = 0,053 (ie 1,5 %).	3-65
Figure 38: Impact de la charge en fluide sur le domaine de fonctionnement.	4-71
Figure 39: Evolution du COP avec la variation de la HP. CO ₂ pur, charge 850 g en régime ECS.	4-73
Figure 40: Evolution du COP avec la variation de la HP. CO ₂ pur, charge 850 g en régime CH.	4-73
Figure 41: Cycles sur diagramme log(P)h pour le régime ECS, charge 850 g.	4-74
Figure 42: Cycles sur diagramme log(P)h pour le régime CH, charge 850 g.	4-75
Figure 43: Points de mesure des cycles au CO ₂ pur (*avec bouteille séparatrice et voyant ajoutés).	4-76
Figure 44: Rendements effectifs du compresseur.	4-77
Figure 45: Rendements isentropiques du compresseur.	4-79
Figure 46: Wréel/Pabs au compresseur, en fonction du taux de compression.	4-80
Figure 47: Wréel/Pabs au compresseur, en fonction du débit volumétrique du fluide.	4-80
Figure 48: Débits massiques observés, suivant le niveau de rendement effectif du compresseur.	4-81
Figure 49: Débits volumiques, suivant le niveau de rendement effectif du compresseur.	4-81
Figure 50: Rendements volumétriques en fonction du taux de compression, avec l'hypothèse d'une vitesse fixe.	4-82
Figure 51: Recherche du COP optimal en régime chauffage avec une charge de 830g. Impact du rendement effectif du compresseur.	4-83
Figure 52: Cycles CH et ECS.	4-89
Figure 53: Diagramme Ph du R-744, avec les lignes d'isentropes (REFPROP 9.1).	4-93
Figure 54: Répartition des pertes exergetiques lors de la recherche de la HP optimale en régime ECS (charge 850 g).	4-94
Figure 55: Répartitions des irréversibilités en fonction de la haute pression, 850 g de CO ₂ pur en régime ECS.	4-95
Figure 56: Travail perdu à l'échangeur interne par rapport à la puissance échangée.	4-96
Figure 57: Travail perdu par rapport au travail de compression, au compresseur.	4-96
Figure 58: Répartitions des irréversibilités en fonction de la haute pression, 850 g de CO ₂ pur en régime CH.	4-97
Figure 59: Evolution du travail perdu par rapport à la puissance utile de la PAC, en fonction de la haute pression, pour 850 g de CO ₂ pur en régime ECS.	4-98
Figure 60: Evolution du travail perdu par rapport à la puissance utile de la PAC, en fonction de la haute pression, pour 850 g de CO ₂ pur en régime CH.	4-98
Figure 61: Principaux éléments du dispositif d'analyse par chromatographie gazeuse.	5-102
Figure 62: Chromatogramme de deux échantillons successifs d'un mélange CO ₂ et Propane.	5-102
Figure 63: Etalonnage du chromatographe pour le CO ₂ (seringue 1000 µl).	5-103
Figure 64: Etalonnage du chromatographe pour le propane (seringue 100 µl).	5-104
Figure 65: Etalonnage du chromatographe pour le R-1234yf (seringue 100 µl).	5-105
Figure 66: Capillaire de prélèvement d'échantillon entre le tube de la pompe à chaleur et la vanne d'échantillonnage.	5-105
Figure 67: Chromatogrammes successifs pour analyse du fluide en circulation.	5-106
Figure 68: Schéma du dispositif optique pour analyse de composition installé sur le banc.	5-107
Figure 69: Principaux éléments du dispositif optique de mesure de composition.	5-107
Figure 70: Spectres d'absorption pour le CO ₂ pur, propane pur et un mélange des deux.	5-109
Figure 71: Spectres d'absorption pour le CO ₂ pur, l'éthanol pur et un mélange des deux.	5-111
Figure 72: Spectres d'absorption pour le CO ₂ et le R-1234yf purs.	5-111
Figure 73: Influences de la pression et de la température sur le spectre du CO ₂ pur.	5-112
Figure 74 : Schéma du processus d'obtention des modèles de concentrations à partir des données spectrales.	5-113
Figure 75: Emplacements des micro-échantillonneurs sur la boucle de pompe à chaleur.	5-114
Figure 76: Pressions et températures explorés pour le set d'entraînement.	5-116
Figure 77: Concentrations explorées pour le set d'entraînement.	5-117
Figure 78 : Spectre d'absorption typique d'un mélange CO ₂ et propane.	5-118
Figure 79: Spectre d'absorption des 5 cellules optique, à vide, par rapport au background pris à la cellule 1.	5-119

Figure 80: Spectres d'absorption avant et après lissage et suppression d'offset.	5-120
Figure 81: Spectre après sélection de la zone d'intérêt.	5-121
Figure 82: Erreurs moyennes des prédictions des concentrations en fonction du nombre de composantes principales.	5-130
Figure 83: Validation du modèle avec cinq composantes. (a) Validation croisée avec dix segments aléatoires. (b) Utilisation du modèle final avec le set d'entraînement.	5-131
Figure 84: Prédiction des concentrations.	5-135
Figure 85: Essais de régression PLS avec les autres cellules. Pourcentages des variances exprimées suivant le nombre de composantes principales considérée.	5-135
Figure 86 : Essais de régression PLS avec les autres cellules. Pourcentages des variances exprimées suivant le nombre de composantes principales considérées.	5-136
Figure 87: « Loadings » de la régression PLS prenant en compte toutes les cellules et les données de P et T.	5-137
Figure 88 : Régression PLS avec les données issues de la cellule 6. Pourcentages des variances exprimées suivant le nombre de composantes principales considérée.	5-138
Figure 89: Régression PLS avec les données issues de la cellule 6. Erreurs de prédictions exprimées suivant le nombre de composantes principales considérées.	5-139
Figure 90: Dispositif de chargement d'un mélange CO ₂ / propane.	6-143
Figure 91: Impact de la surchauffe à l'aspiration du compresseur sur le spectre d'absorption.	6-145
Figure 92: Pressions critiques des mélanges CO ₂ + Propane (Niesen and Rainwater 1990).	6-146
Figure 93: Performances au CO ₂ pur.	6-147
Figure 94: Performances pour 7% de propane.	6-148
Figure 95: Bilans à l'échangeur HP.	6-149
Figure 96: Evolution du rendement exergétique et du COP en fonction de la haute pression, pour environ 7 % de propane, en mode chauffage.	6-149
Figure 97: Evolution des irréversibilités en fonction de la haute pression, pour environ 7 % de propane, en mode chauffage.	6-150
Figure 98: Performances pour 15% de propane.	6-151
Figure 99: Performances pour 18% de propane.	6-152
Figure 100: Performances pour environ 23% de propane.	6-153
Figure 101: Evolution des irréversibilités en fonction de la haute pression, pour environ 23 % de propane, en mode ECS.	6-154
Figure 102: Evolution du COP maximal et indication du rendement effectif du compresseur en fonction de la fraction molaire de CO ₂	6-157
Figure 103: Evolution du COP et de la HP optimale avec la variation de la fraction de CO ₂ (X. Zhang 2013).	6-158
Figure 104: Répartition des irréversibilités relativement à la puissance utile pour les mélanges CO ₂ + Propane, en régime CH.	6-159
Figure 105: Proportion du travail perdu à l'échangeur HP par rapport à la puissance utile de la PAC en fonction de la fraction molaire de CO ₂	6-160
Figure 106: Répartition des irréversibilités relativement au débit massique de fluide pour les mélanges CO ₂ /Propane, en régime ECS.	6-160
Figure 107: Points critiques des mélanges CO ₂ / R-1234yf.	6-161
Figure 108: Performances en mélange CO ₂ / R-1234yf.	6-161
Figure 109: Evolution du travail perdu au compresseur et de la surchauffe à l'aspiration du compresseur, en fonction de la haute pression, pour environ 5,5 % de R-1234yf, en mode chauffage.	6-162
Figure 110: Evolution des irréversibilités en fonction de la haute pression, pour environ 5,5 % de R-1234yf, en mode chauffage.	6-163

Nomenclature

Symbole	Définition	Unité
Δ	Indice de différence	-
An	Anergie massique	J/kg
C_p	Capacité thermique massique à pression constante	J/kg.K
En	Energie massique	J/kg
Ex	Exergie massique	J/kg
h	Enthalpie massique	J/kg
\dot{m}	Débit massique	kg/s
P	Pression	bar
P	Puissance	W
P_{abs}	Puissance électrique d'alimentation du compresseur	W
P_c	Pression critique	bar
Q_v	Débit volumique	m ³ /s
R eff	Rendement effectif du compresseur	-
s	Entropie massique	J/kg.K
T	Température	°C
T_c	Température critique	°C
T_o	Température de référence (T du milieu ambiant)	K
W_{id}	Travail idéal	J
W_p	Travail perdu par irréversibilités	J
$W_{réel}$	Travail réel	J
η_{Eff}	Rendement effectif du compresseur	-
η_{Ex}	Rendement exergetique	-
ρ	Masse volumique	g/l

Abréviation	Définition
ACP	Analyse en composantes principales
BP	Se réfère à la partie Basse Pression de la pompe à chaleur
CFC	Fluides frigorigènes chlorofluorocarbures
CH	chauffage (eau chauffée de 30 à 35 °C)
COP	Coefficient de performance
ECS	Eau Chaude Sanitaire (eau chauffée de 10 à 65 °C)
GES	Gaz à effet de serre
GWP	Potentiel de réchauffement climatique
HCFC	Fluides frigorigènes hydrochlorofluorocarbures
HFC	Fluides frigorigènes hydrofluorocarbures
HFO	Fluides frigorigènes hydrofluoro-oléfines
HP	Se réfère à la partie Haute Pression de la pompe à chaleur
MLR	Régression Multi Linéaire
NIR	Rayonnement Proche Infrarouge
ODP	Potentiel de dégradation de l'ozone stratosphérique
PAC	Pompe à chaleur
PLS	Partial Least Square
TCD	Détecteur à conductivité thermique (chromatographie)
TFA	Acide trifluoroacétique
UV	Rayonnement Ultra Violet
VLE	Vapor-Liquid Equilibria – Equilibre liquide-vapeur

INTRODUCTION

Introduction

L'incidence de l'activité humaine sur le réchauffement climatique est constatée depuis le milieu du XX^{ème} siècle. Devant l'accélération du réchauffement climatique (Figure 1), des mesures doivent être mises en place.

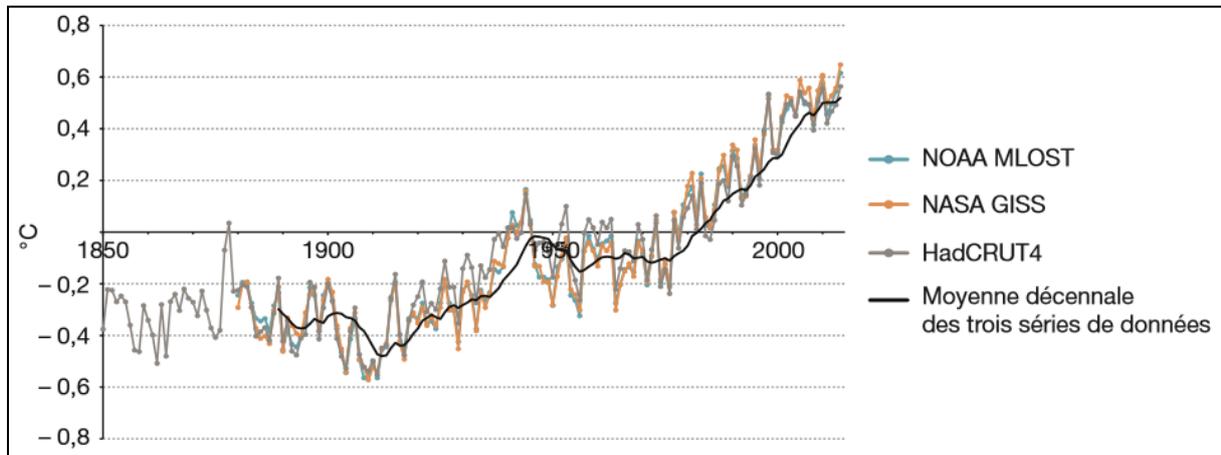


Figure 1: Evolution des températures atmosphériques globales moyennes par rapport à la période 1961-1990 (Schmidt and Karl 2016).

Les volontés de réductions des émissions de Gaz à Effet de Serre (GES) se font de plus en plus ambitieuses, à l'image de la dernière COP21 tenue en 2015 à Paris, qui vise à maintenir le réchauffement global en deçà de 1.5 K. Cet objectif, montre une certaine prise de conscience généralisée du réchauffement climatique. Si cet accord compte pour beaucoup sur les technologies de captage et de stockage du CO₂ atmosphérique, le premier moyen de lutter contre le réchauffement climatique reste la réduction des émissions de GES, via par exemple les économies d'énergie dans les secteurs de l'industrie et du bâtiment. Ces deux derniers secteurs représentaient en 2010 respectivement 31 % et 18.4 % des émissions mondiales de GES (IPCC 2014).

Dans les applications thermiques des bâtiments (chauffage, climatisation et eau chaude sanitaire) la réduction des émissions passe surtout par :

- La réduction des besoins énergétiques par une meilleure isolation et des conceptions dites bioclimatiques du bâtiment.
- L'évolution des comportements des utilisateurs et la prise de conscience de leurs consommations.
- L'augmentation des efficacités des systèmes énergétiques qui, pour un même service, doivent consommer moins d'énergie. Il peut s'agir de l'augmentation des performances de la machine, mais aussi de sa régulation pour éviter tout fonctionnement inutile.

Cette étude s'inscrit dans ce dernier axe : l'augmentation des performances des pompes à chaleur pour les applications de chauffage et de production d'eau chaude sanitaire. Le secteur d'activité des pompes à chaleur est actuellement très changeant, avec dans l'Union Européenne l'application au 1^{er} Janvier 2017 d'une révision de la Directive F-gas qui instaure des quotas sur la consommation des fluides frigorigènes de type HFC, avec pour objectif d'en limiter fortement l'utilisation d'ici 2030, car ils ont une forte influence sur le réchauffement climatique. Cette mesure européenne est en passe d'être généralisée au niveau mondial : Le sommet de Kigali du 13 Octobre 2016 a vu les 196 pays

signataires du protocole de Montréal s'accorder sur l'interdiction totale de l'utilisation des HFC d'ici 2050. Cette seule action permettrait d'éviter l'augmentation des températures atmosphériques moyennes de +0.5 °C d'ici 2100.

Ainsi, les augmentations de performances des systèmes frigorifiques, dont les pompes à chaleur font partie, doivent être accompagnées par un changement majeur des fluides frigorigènes utilisés. Ainsi, le rejet de l'utilisation des HFC favorise aujourd'hui le développement de machines utilisant des fluides dits naturels, ou de nouveaux fluides de synthèse appelés HFO.

Cette étude consiste en l'expérimentation de mélanges de fluides frigorigènes naturels ou à faible impact environnemental, avec pour composé principal le dioxyde de carbone (CO₂), dans deux applications : Le chauffage des bâtiments et la production d'eau chaude sanitaire.

Le manuscrit se compose des chapitres suivants :

1^{er} chapitre : Contexte général de l'étude

Ce chapitre revient sur l'historique des technologies de la réfrigération, dont les pompes à chaleur sont issues, et consacrera une part importante aux propriétés des fluides frigorigènes et au cadre réglementaire qui régit leur utilisation dans différentes applications. Ce chapitre se termine par l'exposé de l'utilisation du CO₂ en cycle transcritique, l'identification de limites à l'augmentation de ses performances pour les deux applications qui nous intéressent, et une piste de solution mise à l'épreuve dans ce projet. Cette piste de solution implique l'utilisation de mélanges de fluides frigorigènes à base de CO₂.

2^{ème} chapitre : Pré-étude des mélanges à base de CO₂

Ce chapitre discute des propriétés des mélanges à base de CO₂ et permet d'identifier les composés potentiellement intéressants pour constituer ces mélanges. Il confronte aussi les propriétés de mélanges issues de modèles tels que ceux disponibles dans REFPROP 9.0 et les propriétés issues de mesures, afin de mettre en évidence le manque de données relatives aux mélanges à base de CO₂ dans ce domaine d'application.

3^{ème} chapitre : Le banc expérimental

Ce chapitre décrit le banc expérimental conçu et fabriqué lors de ce projet, après analyse des besoins expérimentaux. Le banc consiste en une pompe à chaleur eau/eau instrumentée et accompagnée de ses boucles auxiliaires simulant l'utilisation du cycle en mode chauffage ou eau chaude sanitaire. La détermination des incertitudes de mesure des coefficients de performance (COP) du cycle thermodynamique est détaillée en fin de chapitre.

4^{ème} chapitre : Caractérisation du banc au CO₂ pur

Le banc est testé et caractérisé pour le fluide frigorigène CO₂. L'influence de la charge de fluide frigorigène est analysée et les performances maximales du cycle au CO₂ sont recherchées. Elles sont utilisées par la suite comme références pour la comparaison des performances des mélanges de fluides frigorigènes.

5^{ème} partie : Mesure de la composition circulante du fluide frigorigène

Ce chapitre explique les techniques de mesure de composition circulante du mélange dans la machine. La connaissance de la composition circulante est essentielle dans cette étude, où les propriétés du fluide de travail dépendent directement de la composition du mélange en circulation. Deux techniques sont utilisées : la chromatographie en phase gazeuse, nécessitant le prélèvement d'échantillons de fluide sur le banc, et la spectroscopie proche-infrarouge. Cette dernière technique, plus rapide et non-intrusive lors de son utilisation, permet la mesure des concentrations circulantes. Mais elle est aussi plus longue à mettre en place car elle repose sur un traitement statistique d'un grand volume de données, à réunir au préalable. La précision de cette technique est discutée.

6^{ème} chapitre : Essais de mélanges à base de CO₂

Ce chapitre décrit les résultats des expérimentations sur les mélanges à base de CO₂. Chaque mélange chargé dans la boucle a été caractérisé par ses performances maximales pour les deux régimes de fonctionnement et les compositions circulantes ont été mesurées. Les performances sont comparées aux performances des essais au CO₂ pur.

1

CONTEXTE GENERAL DE L'ETUDE

1 Contexte général de l'étude

1.1 Projet hybride 2.0 : Développement d'un système hybride avec pompe à chaleur au CO₂

Cette thèse CIFRE est associée à l'étude de faisabilité technico-économique d'un système hybride pour l'entreprise elm Leblanc (groupe BOSCH), associant une chaudière gaz à condensation et une pompe à chaleur au CO₂, pour des applications de chauffage et d'eau chaude sanitaire dans l'habitat. Il s'agit alors de développer une alternative à un système hybride existant, qui utilise une pompe à chaleur avec un HFC, le R-134a.

L'étude de faisabilité a identifié que le CO₂ (R-744) est une alternative viable pour les bâtiments avec de forts besoins d'eau chaude sanitaire, du fait des hautes performances du cycle transcritique en production d'eau chaude sanitaire.

Le schéma en Figure 2 reprend l'architecture retenue pour la construction du produit contenant une boucle hermétique utilisant le CO₂ comme fluide frigorigène. On y retrouve, en particulier, l'association en série de la pompe à chaleur et de la chaudière avec deux ballons (un grand pour le stockage principal et un petit servant à l'optimisation du système de stockage).

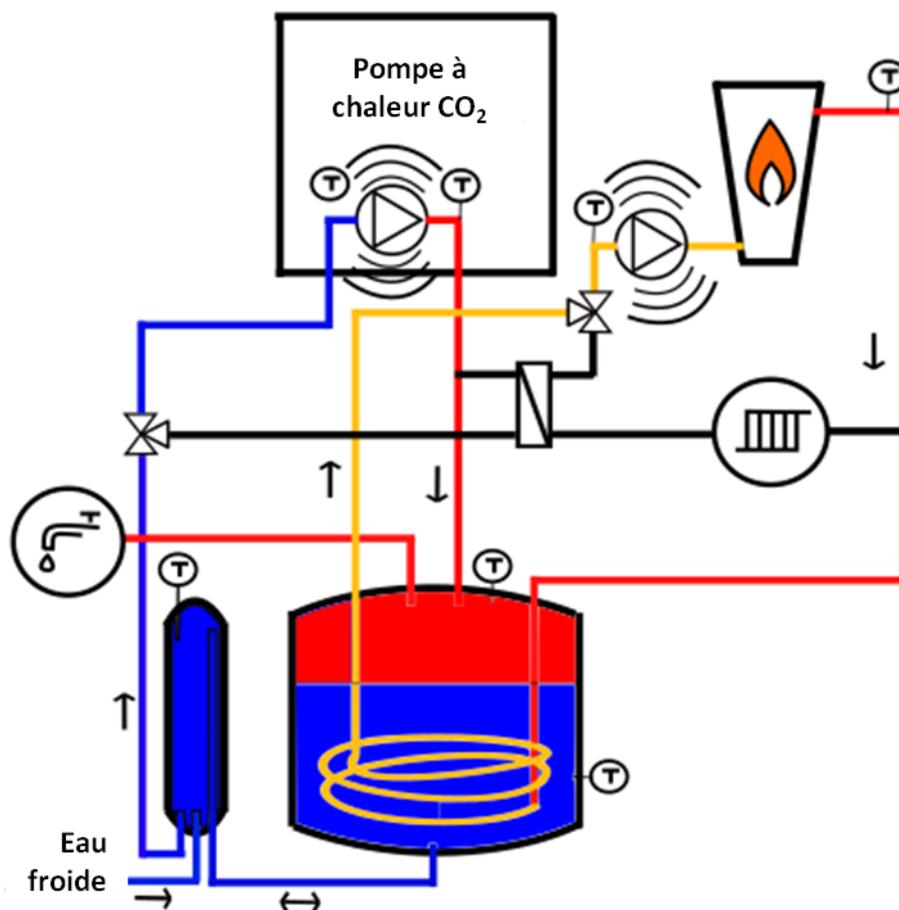


Figure 2: Association d'une pompe à chaleur CO₂ et d'une chaudière à gaz.

Un prototype a été assemblé et testé. Les résultats montrent de très bonnes performances en ECS (selon la norme d'essai EN 13203-5), mais les performances en chauffage (selon la norme EN 14511)

sont inférieures à celles offertes par le produit actuel au R-134a. Bien que la performance globale du système soit bonne, les performances pour le mode chauffage seul ne satisfont pas les exigences de performances minimales des pompes à chaleur de la Directive Européenne d'éco-conception ErP, ne permettant pas la valorisation du concept. C'est un frein à l'utilisation de la technologie CO₂ pour les applications de pompes à chaleur. Ces performances insuffisantes ont deux origines principales :

- L'architecture du système impose l'utilisation d'un échangeur supplémentaire entre l'eau de chauffage (eau technique), l'eau sanitaire chauffée par la pompe à chaleur (PAC), et enfin le refroidisseur de gaz de la PAC. Passer par le chauffage intermédiaire de l'eau chaude sanitaire pour chauffer la boucle d'eau technique apporte des pertes supplémentaires et augmente la différence de température entre l'eau de chauffage et le CO₂ en sortie de refroidisseur de gaz.
- La performance du cycle transcritique de la PAC au CO₂ est très sensible à la température d'entrée d'eau au refroidisseur de gaz. Plus cette eau est chaude, moins l'efficacité de la machine est bonne.

C'est sur ce dernier point, la perte importante d'efficacité du cycle avec l'augmentation de la température d'entrée d'eau au refroidisseur de gaz, que ce travail porte.

1.2 Historique de la réfrigération

Les techniques de réfrigération servent avant tout à la conservation des denrées alimentaires. Lorsque la température des aliments est proche du point de congélation de l'eau, le développement des bactéries y est ralenti, permettant ainsi une plus longue conservation (Figure 3).

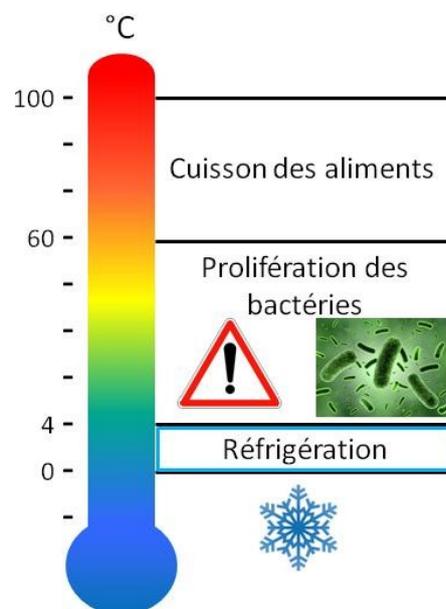


Figure 3: Température et conservation des aliments.

L'utilisation de glace s'est en partie substituée au salage ou fumage des aliments, solutions qui limitent également la prolifération des bactéries. Des sites archéologiques, pour certains vieux de plusieurs milliers d'années, montrent l'utilisation de fosses de glace pour conserver la viande. On en retrouve au Moyen-Orient, utilisées par les mésopotamiens, en Europe pour l'Empire Romain et au

Pérou. En France nous pouvons visiter le site de Diénay (Figure 4), où le commerce de la glace était florissant. La glace était récoltée en hiver, et vendue au prix fort durant le reste de l'année.

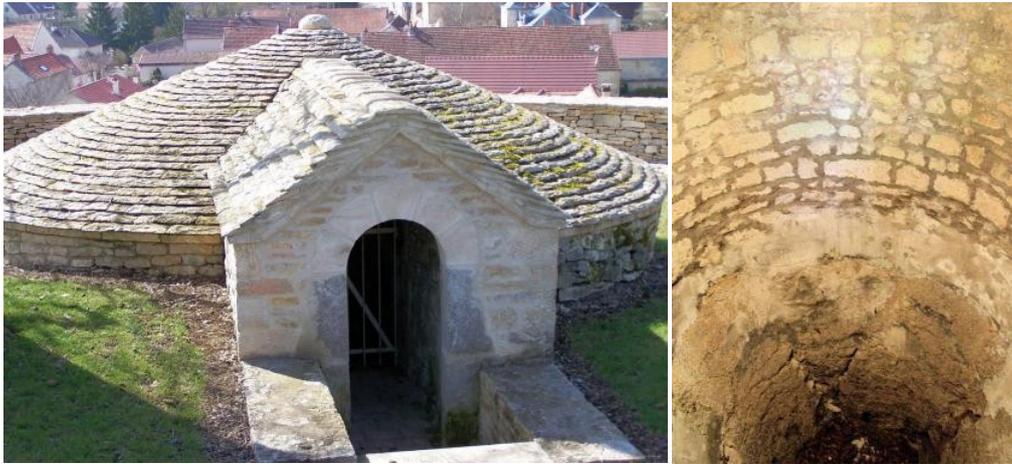


Figure 4: Puits de glace du XVIIIe siècle à Diénay (21-France).

L'ajout de sel à la glace ou à la neige, afin d'en abaisser encore la température, a été évoqué pour la première fois au 4^{ème} siècle par l'écrivain arabe Ibn Abi Usaibia. On cherchait déjà à améliorer les performances de la réfrigération en faisant des mélanges.

Des techniques par évaporation d'eau ont été utilisées dans l'Egypte antique par exemple, la glace n'y étant pas naturellement disponible. Les poteries contenant les aliments étaient alors arrosées d'eau, qui en s'évaporant maintenait leur température inférieure à la température ambiante. A la cour du Roi Soleil, l'évaporation de l'éther diéthylique était courante pour le refroidissement de desserts, malgré ses effets secondaires désagréables. On utilisait aussi des glaciers et un marché noir de la glace existait.

Le premier système utilisant un fluide frigorigène en circulation fermée a été décrit et testé par l'américain Olivier Evans en 1805. Le fluide de travail était l'éther diéthylique. Evans a alors décrit le premier cycle thermodynamique à quatre composants : évaporateur, compresseur mécanique, condenseur et détendeur (régleur à l'époque). Cette architecture est aujourd'hui toujours dominante parmi les technologies de réfrigération et de pompes à chaleur. Les fluides utilisés pour le cycle classique tels que le dioxyde de carbone (CO_2), l'ammoniac (NH_3), le dioxyde de soufre (SO_2) et le chlorométhane (CH_3Cl) furent tous utilisés au cours du XIX^{ème} siècle. Pour pallier les problèmes de sécurité de certains de ces fluides (toxicité, inflammabilité), la compagnie américaine Frigidaire lança en 1930 la production des premiers fluides frigorigènes fluorés, issus de synthèses. Le premier CFC (ChloroFluorocarbure) (R-12) apparut en 1931, le premier HCFC (HydroChloroFluorocarbure) (R-22) en 1934, et le premier mélange azéotropique (R-502) en 1961. Dès 1974, l'hypothèse de la destruction de la couche d'ozone par ces composés chlorés est avancée. En cas de disparition de cet ozone stratosphérique, le rayonnement UV ne serait plus suffisamment réduit à la surface de la Terre. La vie n'aurait alors subsisté qu'à une profondeur suffisante des océans, où les UV sont absorbés. La dégradation de la couche d'ozone est confirmée en 1985 au dessus de l'antarctique (Figure 5).

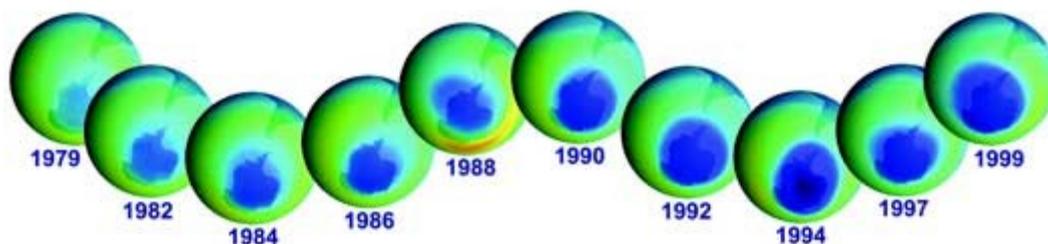


Figure 5: Evolution du trou de la couche d'ozone (NASA's Earth Observing System 2012).

La situation est suffisamment grave pour que la communauté internationale limite, puis interdise, la production des CFC, via le protocole de Montréal en 1987. Les hydrofluorocarbures (HFC) sont alors proposés par les fabricants de fluides frigorigènes. Globalement, le chlore des CFC est remplacé par du fluor ou de l'hydrogène, qui ne catalysent pas la réaction de dissociation de l'ozone de l'atmosphère. Le R-12 est par exemple remplacé par le R-134a. Ainsi, les actions réglementaires ont poussé à la porte les CFC et HCFC pour protéger la couche d'ozone. Ces derniers ont été remplacés majoritairement par les HFC.

Récemment, l'impact des fluides frigorigènes de synthèse sur le réchauffement planétaire (GWP, en kg équivalent de CO₂ pour chaque kg de fluide frigorigène) est pointé du doigt. En effet, ces HFC ont en moyenne 2800 fois plus d'influence que le CO₂ sur le réchauffement climatique. Afin de limiter le réchauffement climatique, une révision de la directive européenne F-gas prévoit l'instauration de quotas et une réduction progressive de l'utilisation des HFC, dès 2017. De même, une révision du protocole de Montréal est en préparation pour étendre aux HFC les restrictions qui avaient été imposées aux CFC et HCFC, en fonction des GWP de chaque substance.

Du fait des restrictions en cours et à venir sur les HFC, les fluides naturels retrouvent un certain intérêt, et en particulier le CO₂. Les hydrocarbures légers tels que le propane (R-290) ou l'isobutane (R-600a) semblent aussi être de bonnes alternatives mais souffrent encore de leur caractère inflammable. Les chimistes producteurs de fluides frigorigènes de synthèse proposent aujourd'hui une nouvelle catégorie de fluides : les HydroFluoro-Oléfines (HFO), dérivés fluorés des alcènes. Cette dernière catégorie présente un GWP faible du fait de leur durée de vie réduite dans l'atmosphère. En effet, la double liaison C=C qu'ils contiennent les rend instables. Or, la méthode de détermination du GWP ne comptabilise l'impact de la molécule dans l'atmosphère que jusqu'à sa première dégradation. Les produits de réaction ne sont pas considérés. Il a, par exemple, été montré que le HFO-1234yf libère, lors de sa décomposition, 4 à 5 fois plus d'acide trifluoroacétique (TFA) que le R-134a (Luecken et al. 2010). L'utilisation massive de ce HFO pourrait alors doubler les concentrations de TFA aujourd'hui observables. Cet acide est nocif en milieu aquatique. On peut donc légitimement se demander si une telle alternative est viable sur le long terme.

1.3 Réglementations sur les fluides frigorigènes

1.3.1 Protocole de Montréal

Mis en application en 1989, le protocole de Montréal a encadré la réduction et la suppression de l'utilisation des CFC et HCFC, destructeurs de la couche d'ozone. Il est aujourd'hui considéré comme un succès, ratifié par 196 pays (193 sont reconnus par l'ONU). Ce protocole est le seul protocole environnemental universellement reconnu. Depuis le début des années 2000, les concentrations

d'ozone stratosphérique se sont stabilisées et la couche d'ozone se régénère (Figure 6). Un retour au niveau des années 70 est attendu à la moitié du XXI^{ème} siècle.

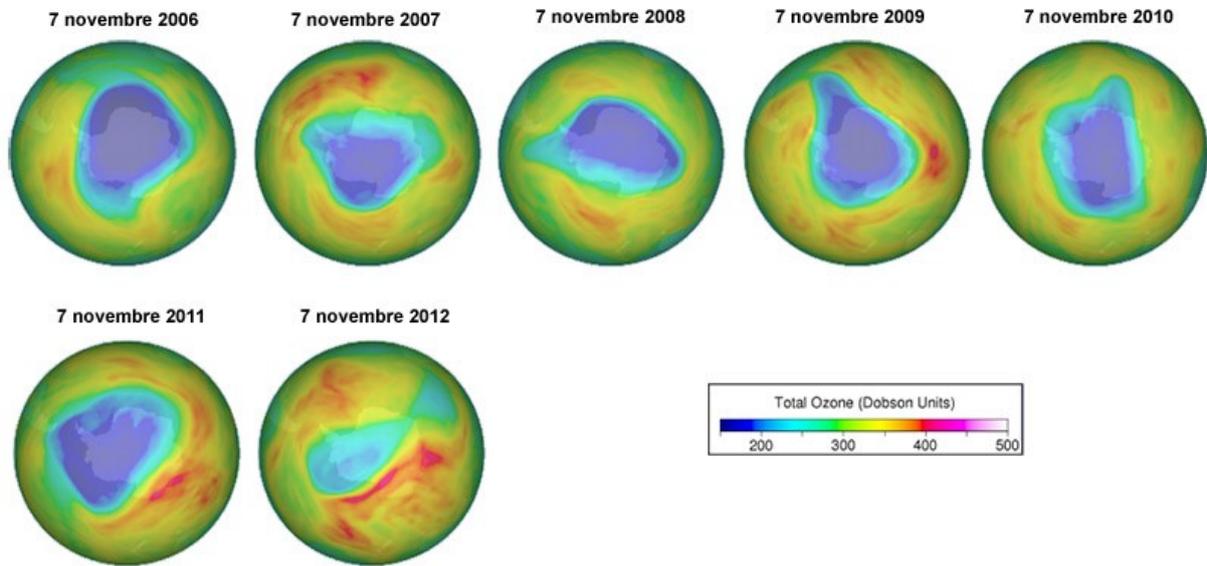


Figure 6: Trou dans la couche d'ozone, le 7 Novembre de chaque année, de 2006 à 2012 (NASA's Earth Observing System 2012).

Un amendement du protocole de Montréal est souhaité par un certain nombre d'acteurs, pour organiser de manière globale la réduction de la consommation des fluides frigorigènes à fort impact sur le réchauffement climatique tels que les HFC. Il viendrait alors appuyer les efforts comme la directive européenne F-gas ou le Climate Action Plan pour les Etats-Unis, et tenterait de les généraliser au niveau mondial.

1.3.2 Directive européenne F-gas

La directive Européenne F-gas vise à encadrer l'utilisation des gaz fluorés. Cette directive est liée à l'application européenne du protocole de Kyoto (entré en vigueur en 2005) sur la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Instaurée une première fois en 2006, la directive vient de subir une révision, N° 517/2014, qui est entrée en application le 1^{er} Janvier 2017. L'objectif de ce règlement est de réduire l'utilisation des fluides frigorigènes d'ici 2030 à 21 % de ce qu'était la consommation en 2015, en équivalent CO₂. Ainsi, l'utilisation des HFC à fort GWP, donc à fort équivalent CO₂, doit être drastiquement réduite. Les moyens mis en œuvre pour cette réduction sont:

- L'instauration de quotas (Figure 7) : Les fabricants et importateurs européens de systèmes frigorigènes se voient alloués des quotas, calculés sur la base de leur consommation moyenne de fluide frigorigène en équivalent CO₂ sur la période 2009 – 2012.

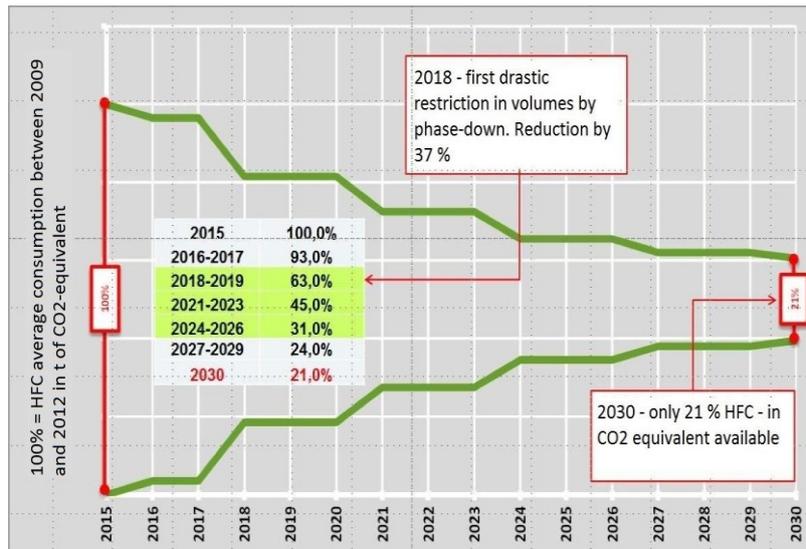


Figure 7: Quotas des HFC. Données provenant de (F-gas, 2014).

- L'étiquetage des appareils, afin de sensibiliser l'utilisateur à la présence d'un gaz à fort potentiel de réchauffement climatique. Doivent y figurer l'information de la présence de ce gaz, son nom, sa quantité, son GWP, l'équivalent en tonnes de CO₂ (ie le GWP multiplié par la masse de fluide frigorigène) et si l'appareil est scellé hermétiquement ou non. Ces informations doivent également figurer sur les manuels et sur les documents de communication.
- Une nouvelle déclaration de conformité pour les équipements pré-chargés, en supplément de la déclaration de Conformité Européenne (CE). Celle-ci engage le fabricant à utiliser un fluide issu des quotas pour les HFC.
- La certification, ou habilitation des opérateurs pour la manipulation des fluides, est toujours obligatoire, ainsi que la certification de l'entreprise qui les emploie. L'objectif principal est d'éviter toute fuite de fluide frigorigène dans l'atmosphère, par la formation de tous les opérateurs et la mise en place de méthodes de travail généralisées.
- L'interdiction d'utilisation de fluides frigorigènes avec un GWP supérieur à 2500 et l'interdiction de commercialisation de tout équipement ayant une charge supérieure à 40 tonnes d'équivalent CO₂.

Une conséquence directe de toutes ces mesures est l'augmentation des prix des fluides frigorigènes à fort GWP de 10 à 15 % d'après leurs producteurs. La réduction progressive des droits à la consommation des HFC est un véritable moteur pour le développement des solutions alternatives que sont les HFO, les fluides frigorigènes naturels (cadre dans lequel s'inscrit cette étude), ainsi que les technologies alternatives telles que la thermoacoustique ou la réfrigération magnétique.

1.4 Choix des fluides frigorigènes

On peut répartir les fluides frigorigènes en cinq catégories, présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1: Catégories de fluides frigorigènes.

Catégories	Fluides (non exhaustif)	Remarques	Statut légal
CFC	R-11, R-12, ...	ODP non nul	Interdits
HCFC	R-22, R-123, ...	ODP non nul	Interdits
HFC	R-134a, R-404a, R-410a, R-407c, R-152a, ...	Fort impact sur le réchauffement climatique	Quantités contrôlées et en réduction progressive
HFO	R-1234yf, R1234ze, R-32, ...	Légèrement inflammables, avenir réglementaire incertain, prix élevé.	Autorisés dans la limite définie par l'EN 378 pour les inflammables.
Fluides naturels	Hydrocarbures légers (R-290, R600a)	Inflammables	Limités à 150g pour certaines applications
	Ammoniac (R-717)	Toxique, corrosif	Autorisé sur sites industriels ou sites non accessibles au public.
	Dioxyde de carbone (R-744)	Température critique basse, cycle transcritique possible	Autorisé
	Eau (R-718)	Applications basses pressions et froid positif	Autorisé
	Air (R-728)	Applications très basses températures	Autorisé

Il n'existe pas de fluide frigorigène idéal. Son choix est évidemment dépendant de l'application considérée et est généralement à faire suivant les critères exposés dans la Figure 8.

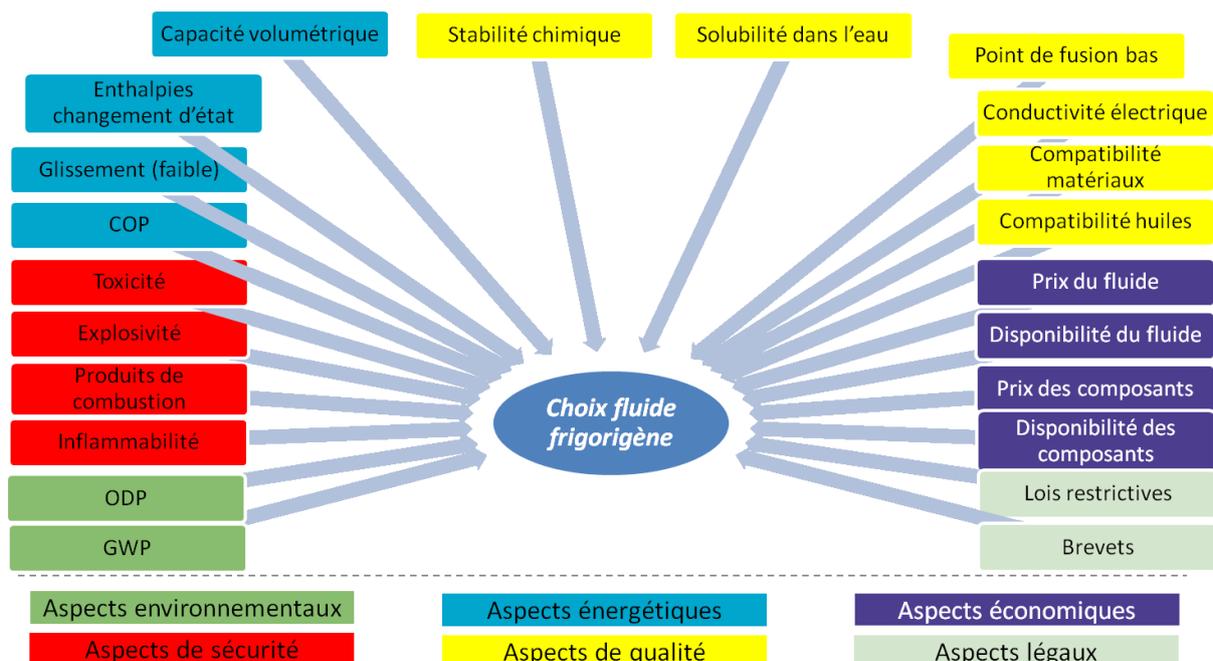


Figure 8: Principaux critères de choix d'un fluide frigorigène.

Mc Linden et al. (2015) ont évalué parmi 100 millions de composés chimiques connus, que quelques nouvelles molécules pouvaient éventuellement remplacer les HFC. Mais elles présentent toutes des inconvénients (inflammabilité, toxicité, instabilité...). Certaines de ces molécules font d'ailleurs partie de la récente catégorie des HFO. Ceux-là présentent des caractéristiques thermodynamiques assez similaires à celles des HFC et peuvent être utilisés en « drop-in » dans les machines existantes. Mais le prix des HFO, aujourd'hui environ quatre fois supérieur à celui des HFC, en plus des incertitudes relatives à l'impact environnemental soulevées pour certains d'entre eux, rend leur utilisation prohibitive dans de nouvelles machines. Leur potentiel est cependant largement reconnu dans les cas de remplacement des HFC utilisés dans des machines existantes.

Dans ce contexte et dans de cadre de nouveaux développements, les fluides frigorigènes naturels bénéficient d'un regain d'intérêt certain.

1.4.1 Propriétés, avantages et contraintes des fluides naturels

La première qualité de ces fluides est bien sûr leur existence à l'état naturel, bien qu'il faille mettre en œuvre certains moyens pour les obtenir à l'état pur. Le fait qu'ils ne soient pas issus de synthèses aussi complexes que pour les fluides frigorigènes justement dits de synthèse, les rend très compétitifs sur le plan du prix. En revanche, leur mise en œuvre dans des systèmes de réfrigération peut demander des investissements plus importants que pour les HFC, du fait de leurs caractéristiques physico-chimiques particulières ou du faible choix de composants de cycles (échangeurs, compresseurs...) compatibles aujourd'hui. Ils présentent un potentiel de destruction de l'ozone (ODP) nul et un GWP très faible, mais sont parfois toxiques ou inflammables. Les principaux fluides frigorigènes dits naturel sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2: Fluides frigorigènes naturels.

Fluide frigorigène	Formule chimique	Défaut principal	Code de sécurité	T _{critique} [°C]	Capacité frigorigène volumique à 0°C [kJ/m ³]	Applications types
Propane (R-290)	C ₃ H ₈	Inflammable	A3	96,7	3883	Réfrigération domestique
Isobutane (R-600a)	CH-(CH ₃) ₃	Inflammable	A3	134,7	1509	Réfrigération domestique
Ammoniac (R-717)	NH ₃	Toxique	B2	132,2	4363	Réfrigération industrielle
Dioxyde de carbone (R-744)	CO ₂	Température critique basse	A1	31	22546	Réfrigération commerciale, chauffe-eau

1.4.2 Applications des fluides naturels

- Hydrocarbures (R-290 et R-600a) :

Les hydrocarbures légers sont essentiellement utilisés dans la réfrigération domestique et autres systèmes de petite puissance (de l'ordre de quelques centaines de watts de capacité puissance frigorigène). Ils possèdent de relativement bonnes propriétés thermodynamiques (faibles viscosités, points critiques élevés), à l'exception d'une production frigorigène volumique un peu faible pour l'isobutane, qui doit être compensée par des débits plus importants si l'on souhaite obtenir des niveaux de puissance équivalents aux autres fluides.

Leur défaut principal est leur extrême inflammabilité. A cause de cette caractéristique, et pour des raisons de sécurité, la quantité autorisée dans chaque machine ne peut souvent pas excéder 150 g sans avoir à ajouter des organes de sécurité supplémentaires (EN 378) en Europe, et moins de 80 g aux Etats-Unis, dont la réglementation est différente. L'utilisation d'organes de sécurité supplémentaires engendre alors un surcoût. Les applications de réfrigération domestique n'ayant besoin que d'une puissance de quelques centaines de watts peuvent fonctionner avec moins de 150 g de fluide. Les réfrigérateurs domestiques ont été les premiers à utiliser ces fluides naturels et en sont encore l'application majoritaire.

Des actions et études sont en cours pour évaluer les risques liés à leur utilisation (Colbourne et al., 2016), et pour faire évoluer les restrictions de masse admissible dans les systèmes frigorigènes (Tolstorebrov et Eikevik, 2016). Aujourd'hui, la masse maximale de 150 g de propane n'est que conseillée pour les applications de pompes à chaleur, encadrées par la norme EN 378. En effet, les précautions d'emploi du propane pour les applications de pompes à chaleur pourraient peut-être s'inspirer de celles prises pour les appareils de chauffage au gaz naturel, déjà couramment installées dans l'habitat.

- Ammoniac :

L'ammoniac présente des caractéristiques thermodynamiques parmi les meilleures des fluides frigorigènes, notamment en termes de conductivité thermique et de capacité frigorigène. Sa température critique élevée (132,2 °C) permet d'utiliser l'ammoniac dans des applications haute température comme la production de vapeur d'eau. Ce fluide est majoritairement choisi pour les applications de froid industriel de grande puissance.

Son premier inconvénient est sa toxicité pour les êtres vivants, empêchant toute utilisation dans des applications susceptibles d'être en contact avec des personnes non averties. Ainsi, l'ammoniac n'est pas autorisé dans l'habitat, la climatisation automobile ou les établissements recevant du public. Les réglementations tendent néanmoins à s'assouplir pour son utilisation dans les établissements recevant du public. L'ammoniac attaque le cuivre et les alliages cuivreux en présence d'eau, empêchant alors l'utilisation de ces derniers dans les composants de la machine. Les échangeurs thermiques sont donc moins performants que pour les autres fluides car ils sont composés de matériaux à plus faible conductivité thermique que le cuivre. Mais cet inconvénient semble disparaître depuis l'industrialisation des échangeurs à plaques brasées en inox et des micro-canaux en aluminium, augmentant les performances en augmentant les surfaces d'échange tout en réduisant la charge de fluide nécessaire. En revanche, l'ammoniac ne permet pas encore l'utilisation de compresseurs hermétiques, car le fluide est corrosif pour les bobinages en cuivre des moteurs électriques.

- Dioxyde de carbone :

Le CO₂ possède un point critique bas en température (31°C) et haut en pression (73 bar). Si la haute pression est inférieure ou supérieure à la pression critique, les cycles sont dits respectivement subcritiques ou transcritiques. Le CO₂ est depuis longtemps utilisé en subcritique dans l'étage basse température des systèmes de réfrigération en cascade des industries ou des supermarchés. La partie haute température des cascades utilise souvent l'ammoniac, les HFC R-134a R-410a ou R-404a comme fluide frigorigène. En réfrigération commerciale, les systèmes 100 % CO₂ sont de plus en plus

courants, avec notamment une architecture de cycle appelée « booster », exploitant 3 niveaux de pression différents (Ma, Liu, and Tian 2013).

En climatisation automobile, encore dominée par l'utilisation du R-134a (en régression suite aux mesures luttant contre le réchauffement climatique), le CO₂ prend une place de plus en plus importante, et certains grands constructeurs le préfèrent au HFO-1234yf. En effet, ce dernier présente certains risques que le CO₂ n'a pas. Par exemple, le R-1234yf est légèrement inflammable (code A2L dans la classification des produits inflammable de l'ASHRAE) et cela renforce le risque d'incendie en cas d'accident du véhicule. De plus, et comme avec les HFC, les fumées issues de sa combustion contiennent du fluorure d'hydrogène (HF), acide fort dangereux en cas d'inhalation.

Enfin, le CO₂ est utilisé dans les applications de pompes à chaleur, en cycle transcritique. Ces applications sont détaillées dans la partie suivante.

1.5 Le CO₂ dans les applications de pompe à chaleur

Pour des applications de plus hautes températures, le cycle thermodynamique au CO₂ devient transcritique. Cela signifie que la haute pression du cycle est supérieure à la pression critique. Le fluide est dit supercritique et la condensation n'existe plus ici. Le transfert de chaleur ne s'opère pas à température constante, mais avec une variation importante de température. L'échangeur haute pression n'est plus appelé « condenseur », mais « refroidisseur de gaz ». L'application commune qui dispose de la plus grande variation de température est la production d'Eau Chaude Sanitaire (ECS). En général, l'eau courante est distribuée à une température d'environ 10 °C et est chauffée typiquement à 65 °C. Dans un refroidisseur de gaz à contre-courant, le refroidissement du CO₂ supercritique permet de chauffer l'eau de 10 °C à 65 °C en une seule passe, via le contrôle de la puissance de la pompe à chaleur et du débit d'eau. Les profils de température du CO₂ et de l'eau, proches l'un de l'autre, sont visibles sur le diagramme ci-dessous. Dans le cas d'un fluide se condensant, les écarts de températures moyens entre le fluide frigorigène et l'eau seraient supérieurs à ceux que l'on peut obtenir avec le CO₂ supercritique. Ainsi le transfert thermique à l'échangeur haute température de la pompe à chaleur est plus efficace. C'est une des façons les plus performantes de produire de l'eau chaude sanitaire avec une pompe à chaleur air/eau (Cecchinato et al. 2005). Les COP obtenus sont souvent supérieurs à 3 avec un air extérieur à 7 °C et de l'eau chauffée à 65 °C.

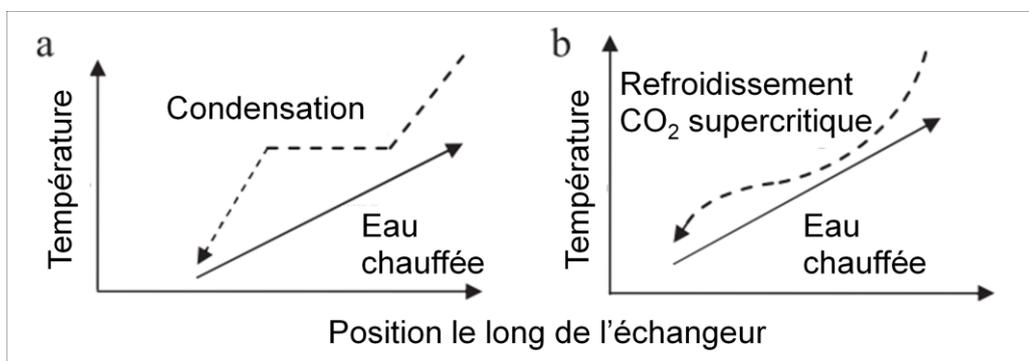


Figure 9: Profils de température lors de la génération d'ECS pour un système à condensation (a) et pour un refroidissement de fluide supercritique (b) (Austin and Sumathy 2011).

Ces systèmes sont un véritable succès commercial au Japon, où ils sont appelés « ECOCUTE ». Ces « chauffe-eau écologiques » sont subventionnés au Japon depuis 2002, où la production d'eau

chaude sanitaire représente environ un tiers de la consommation énergétique des bâtiments. Entre 2002 et 2010, un peu plus de 2 millions d'unités y ont été installées, permettant alors de réduire leurs émissions de CO₂ d'environ 27% dans le secteur résidentiel. Leur implantation en Amérique et en Europe se fait progressivement, et devrait bénéficier des mesures de restrictions sur l'utilisation des HFC.

Les pompes à chaleur au CO₂ se développent de plus en plus vers le double service, produisant à la fois chauffage et eau chaude sanitaire. Le chauffage peut se faire de manière classique sur une boucle d'eau avec un plancher chauffant, ou bien de manière plus efficace sur air chauffé de 18 °C à 35 °C par exemple, bénéficiant ainsi d'une variation de température plus grande que sur un plancher chauffant.

1.5.1 Le cycle transcritique

Pour les applications de pompe à chaleur, les niveaux de température demandés sont tels que le CO₂ est supercritique dans la partie à haute pression de la machine. Ci-dessous est schématisé un cycle transcritique typique lors de la production d'ECS, avec de l'eau chauffée de 10 à 65 °C, et pour une température d'évaporation d'environ 0 °C.

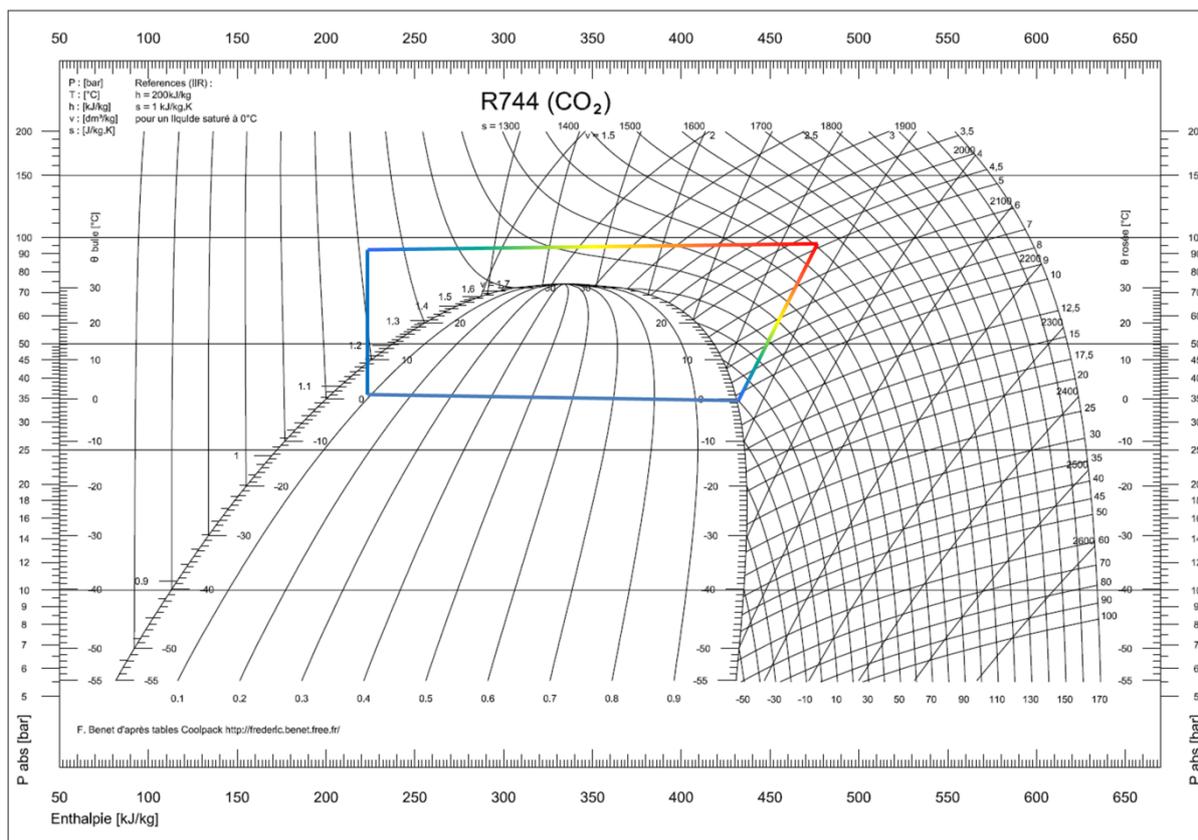


Figure 10: Cycle transcritique du CO₂ en production d'ECS.

La performance, ou COP ($\Delta h(\text{compression}) / \Delta h(\text{chaud})$) du cycle présenté ci-dessus est de l'ordre de 6. Compte tenu des différentes pertes relatives à la mise en œuvre du cycle, le COP réel de la machine est plutôt de l'ordre de 3,5. La performance est élevée du fait que l'eau froide arrivant à l'entrée du refroidisseur de gaz permet de refroidir le CO₂ suffisamment pour obtenir une grande variation d'enthalpie devant le travail fourni par le compresseur. Le réglage de la Haute Pression (HP)

a un impact significatif sur cette performance. Du fait de la forme des isothermes du CO₂ au dessus du point critique, la variation d'enthalpie obtenue est plus ou moins grande suivant le niveau de pression choisi, pour une même température du CO₂ en sortie du refroidisseur de gaz. L'influence du niveau de haute pression sur le COP est encore plus significative avec l'augmentation de la température d'entrée de l'eau au refroidisseur de gaz. Par exemple en Figure 11, pour le chauffage de l'habitat sur radiateurs, si la température de retour d'eau est de l'ordre de 40°C, on peut observer que le choix de la HP peut transformer radicalement le cycle thermodynamique, en déplaçant notamment le point d'entrée du détendeur le long de l'isotherme à 40 °C.

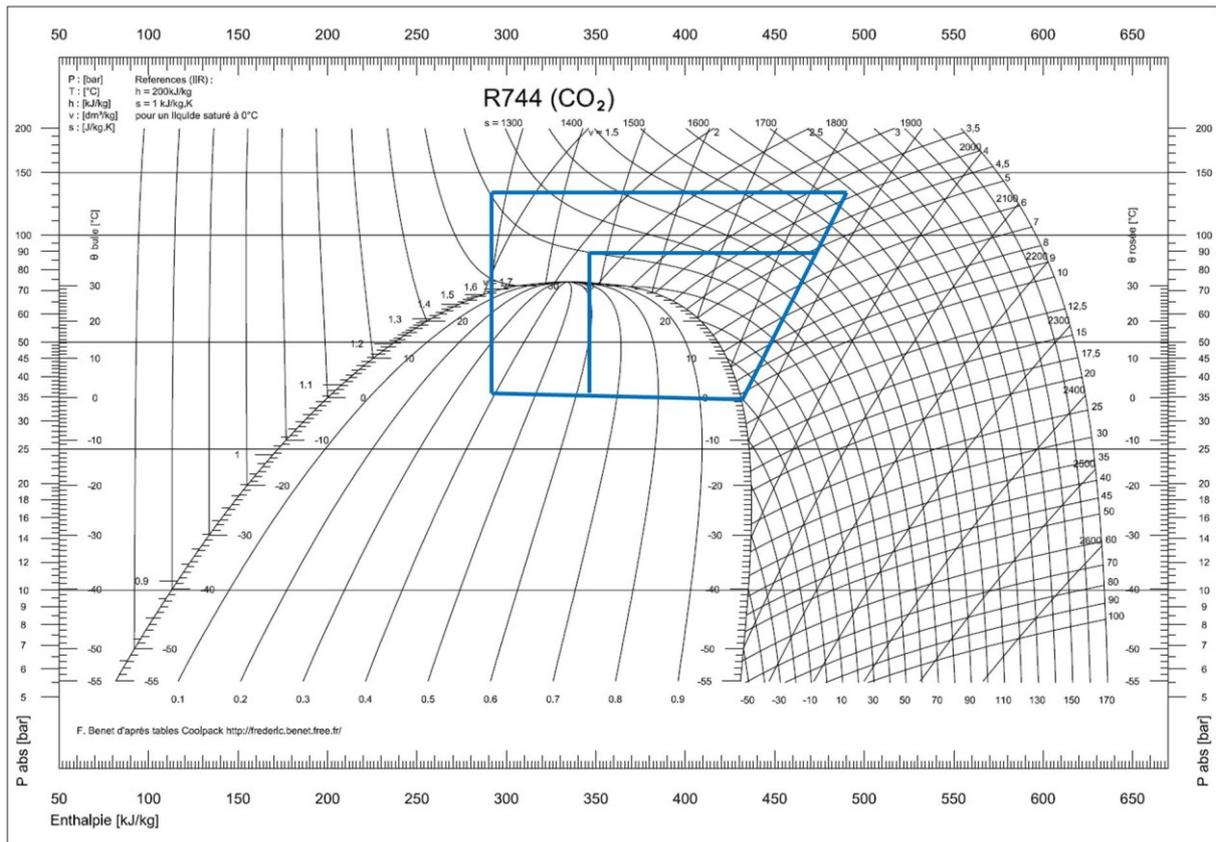


Figure 11: Cycle transcritique du CO₂ en production d'eau de chauffage, pour deux hautes pressions différentes.

Ainsi, il existe une HP, fonction principalement des conditions extérieures imposées à la pompe à chaleur, qui permet d'obtenir le COP maximal (Baek et al. 2013). Cette HP est appelée haute pression optimale. Le graphique en Figure 12 présente l'évolution du COP en fonction de la haute pression choisie, pour une application où la température d'entrée du fluide secondaire à l'entrée du refroidisseur de gaz est de 40 °C.

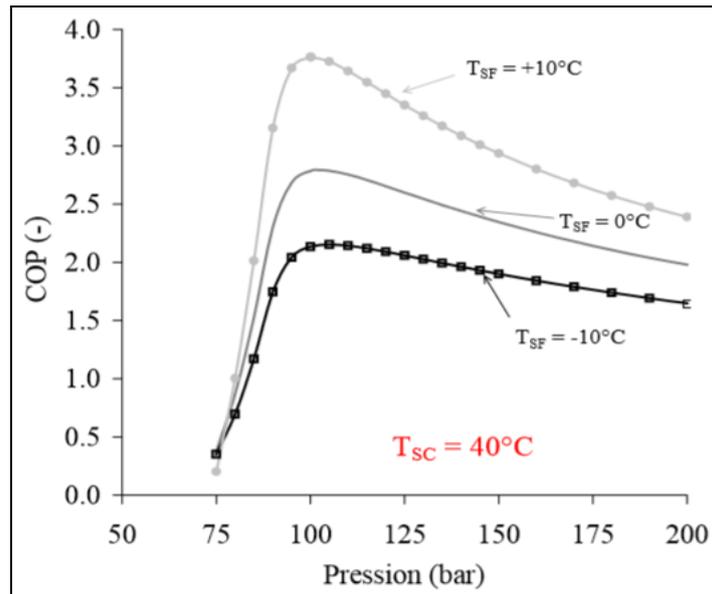


Figure 12: Influence de la HP sur le COP pour une température de source chaude de 40 °C et pour différentes températures de source froide. (M. Kim 2004).

On peut remarquer ici que la haute pression optimale est d'environ 100 bar, et que plus la température de source froide (l'air extérieur par exemple) est élevée, plus le COP de la pompe à chaleur est sensible au réglage de la HP. Il est alors crucial de piloter la HP pour les systèmes dont les conditions extérieures sont variables.

De nombreuses corrélations permettant d'estimer la HP optimale ont été développées, à partir de données expérimentales ou de simulations, mais sont souvent non adaptées à d'autres machines que celles qui ont servi à les déterminer (Yang et al. 2015). Ces corrélations peuvent toutefois nous donner un ordre de grandeur des HP optimales que nous devrions rencontrer.

La HP optimale est principalement fonction de la température de sortie du refroidisseur de gaz, la température d'évaporation et du rendement isentropique du compresseur. Le facteur dominant est la température de sortie du refroidisseur de gaz.

La corrélation déterminée par Liao et Al. (Liao, Zhao, and Jakobsen 2000) est la suivante :

$$HP_{optimale} = (2,778 - 0,0157 * T_e) * T_{GC\ out} + 0.381 * T_e - 9.34$$

Avec la HP optimale en bar, T_e la température d'évaporation [-10 ; 20] °C, et $T_{GC\ out}$ la température de sortie du refroidisseur de gaz [30 ; 60] °C. Cette corrélation a été déterminée après simulation de cycles transcritiques au CO₂, pour des applications de climatisation automobile. Il s'agissait donc d'optimiser le coefficient de performance en réfrigération et non pas en pompe à chaleur. L'optimum de fonctionnement du cycle en mode froid ou chaud n'est pas similaire similaire, a priori.

Pour le régime chauffage, avec une température de sortie de refroidisseur de gaz de 30 °C et une température d'évaporation de 0 °C, la HP optimale est d'environ 74 bar.

1.5.2 Limites physiques à l'augmentation des performances

D'importantes augmentations des performances sont possibles pour les pompes à chaleur (Austin et Sumathy 2011) via l'intensification des échanges (plus grandes surfaces d'échanges à pertes de

charge équivalentes, micro-canaux, etc...), la réduction des pertes de charge lors de la circulation du fluide, la réduction des pertes au compresseur (compression humide, compression thermique, etc.), la récupération du travail de détente via un éjecteur ou une turbine de détente, ou encore l'ajout d'un échangeur interne. Pour les systèmes au CO₂, Fartaj et al. (2004) ont identifié que les sièges principaux des irréversibilités se situent au compresseur et au refroidisseur de gaz, tandis qu'une analyse exergetique (Sarkar et al., 2005) montre que la part des irréversibilités apportée par le détenteur est plus importante pour le CO₂ que pour tous les autres fluides frigorigènes, du fait du différentiel de pression plus élevé avec le CO₂. Ces observations sont très dépendantes du matériel expérimental utilisé (efficacité des échangeurs par exemple) et des régimes de fonctionnement étudiés.

Si l'on considère une pompe à chaleur double-service CO₂ basique, à quatre composants, le détenteur sert souvent d'organe de régulation de la HP (M. Kim 2004). La façon la plus courante d'augmenter les performances est d'ajouter un échangeur interne entre la sortie du refroidisseur de gaz et l'aspiration du compresseur. Cela apporte plusieurs avantages, en particulier une protection du compresseur et des augmentations de performances dans certaines conditions. L'échangeur interne :

- Assure une surchauffe du CO₂ à l'aspiration du compresseur (le détenteur étant occupé à réguler la HP, il ne régule pas la surchauffe en sortie d'évaporateur).
- Refroidit le fluide en sortie du refroidisseur de gaz, augmentant ainsi le taux de liquide en sortie de détente et donc la puissance de réfrigération de l'appareil.
- Diminue la HP optimale requise, pouvant ainsi augmenter le COP jusqu'à 7% (Robinson and Groll 1998).

Pour le cas des pompes à chaleur CO₂ double-service, la performance du cycle transcritique est fortement dépendante de la variation de température du milieu chauffé par la machine, du fait de l'absence du palier de condensation en cycle transcritique. Plus le ΔT du fluide chauffé est grand, plus la performance est élevée car l'échange est plus efficace au refroidisseur de gaz. Sur la Figure 13 sont tracées les courbes d'évolution des températures du CO₂ et de l'eau, dans un refroidisseur de gaz à contre-courant, pour un régime de production d'ECS et un autre de chauffage. Ces estimations sont faites à l'aide de REFPROP 9.0, avec les hypothèses suivantes :

- Température d'évaporation (vapeur saturante) = 0 °C.
- Surchauffe à l'aspiration de 5 K.
- Compression isentropique.
- La température du fluide frigorigène en sortie du refroidisseur de gaz est à la température d'entrée d'eau.
- La valeur de la haute pression est choisie de sorte que l'écart moyen de température entre le fluide frigorigène et l'eau soit le plus faible possible.
- Les températures dans l'échangeur sont calculées sur vingt points pour des pas de variation d'entropie constants.

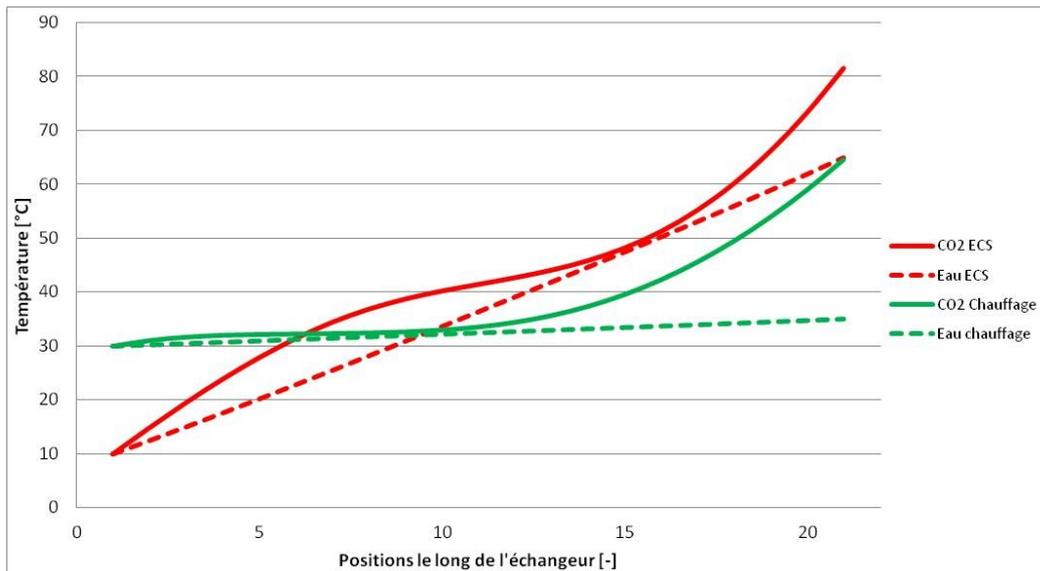


Figure 13: Profils de température dans le refroidisseur de gaz - Production d'ECS avec $HP_{\text{optimale}} = 93 \text{ bar}$ et chauffage avec $HP_{\text{optimale}} = 76 \text{ bar}$.

Pour le cas de l'ECS avec un ΔT_{eau} de 55 K, l'écart moyen de température entre l'eau et le CO_2 supercritique vaut environ 5,6 degrés. C'est plus faible que pour le chauffage (ΔT_{eau} de 5 K) pour lequel cet écart vaut 6,4 degrés. Ainsi, le CO_2 est intrinsèquement moins bien adapté pour faire du chauffage que de l'ECS.

1.5.3 Piste de solution pour l'augmentation des performances des PAC double-service

Dans les applications courantes en réfrigération, l'utilisation de mélanges zéotropes de fluides frigorigènes, tels que les mélanges de HFC de type R-4XX, permet des phénomènes de condensation et d'évaporation avec variation de la température. Cette idée a été émise pour la première fois par Lorenz en 1894. Les profils de température du fluide frigorigène et du fluide chauffé ou refroidi se rapprochent davantage l'un de l'autre, montrant alors une augmentation de l'efficacité des échanges de chaleur (Zhao et al. 2003). Pour augmenter la performance d'une pompe à chaleur CO_2 double-service, nous allons utiliser une technique similaire à cette introduction de glissements de températures. L'idée est de diminuer, à l'échangeur haute température, la variation de température du CO_2 trop grande par rapport à la celle de la température de l'eau de chauffage.

La Figure 14 présente, sur un diagramme pression-entropie du CO_2 , les profils de température du CO_2 (ligne verte continue) et de l'eau (ligne en pointillés) au passage dans le refroidisseur de gaz (échangeur HP).

La Figure 15 représente un échange thermique avec les mêmes températures d'entrées-sorties que sur la Figure 14, sur un diagramme T_s pour un mélange composé de 20 % de propane et de 80 % de CO_2 . Le diagramme a été calculé par REFPROP 9.0. Les profils de température semblent plus proches l'un de l'autre dans le cas du mélange que dans le cas du CO_2 pur.

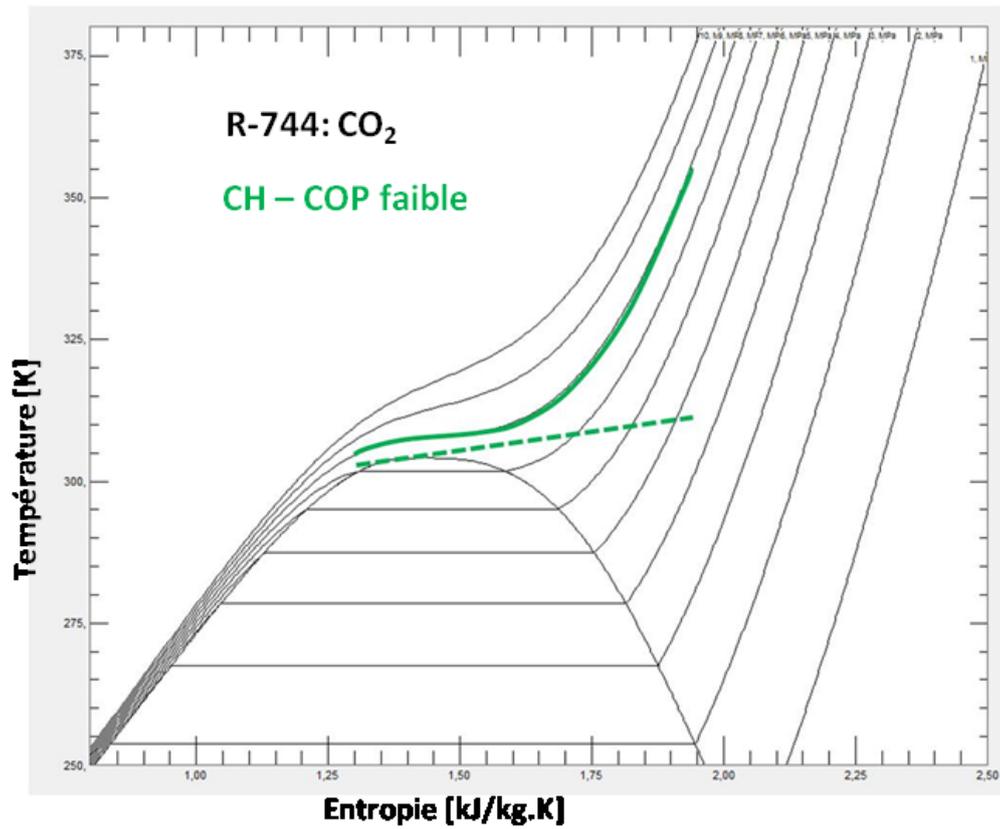


Figure 14: Diagramme Ts du CO₂ pur et représentation des profils de température dans l'échangeur haute pression, pour du CO₂ super critique pur en ligne continue et l'eau en pointillés.

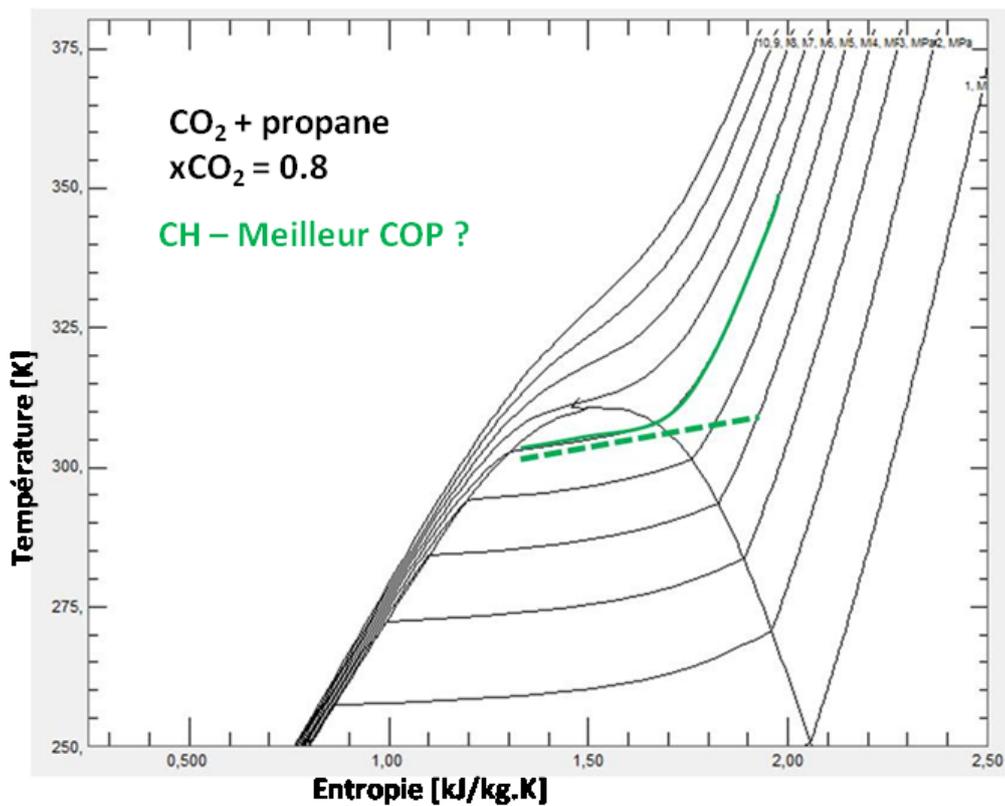


Figure 15: Diagramme Ts d'un mélange CO₂ + Propane avec $x_{CO_2}=0.8$ et représentation des profils de température dans l'échangeur haute pression.

Des études antérieures ont démontré qu'en ajoutant d'autres substances au CO₂, naturelles ou pas, on peut modifier les propriétés du fluide, le point critique et les lignes d'équilibre, parfois avec des conséquences telles qu'une réduction de la haute pression optimale ou une amélioration du coefficient de performance (COP). Des mélanges à base de CO₂ ont été largement étudiés dans le contexte des procédés d'extraction, par exemple dans les procédés utilisés dans les secteurs du pétrole, des cosmétiques et de l'agro-alimentaires (Zancan et al. 2002), et surtout à des températures élevées. Toutefois, peu d'études ont porté sur des systèmes de réfrigération ou des pompes à chaleur utilisant de tels mélanges. L'utilisation de mélanges de CO₂ et propane (J. H. Kim et al. 2007; J. H. Kim, Cho, et Kim 2008; X. P. Zhang et al. 2013) a permis de montrer que l'efficacité de tels systèmes peut être améliorée par rapport à celle d'un cycle au CO₂ pur. Les mélanges de CO₂ avec des HFC ont également été étudiés dans le domaine de la climatisation automobile (Meunier, Terrier, et Toublanc 2005). Cette dernière étude a démontré une augmentation significative du COP du cycle frigorifique, par exemple en abaissant le rapport de pression du compresseur. L'amélioration expérimentale du COP constatée n'a pas été prévue, car les simulations à l'aide du logiciel REFPROP avaient tendance à être en contradiction avec les résultats expérimentaux. Par ailleurs, on ne disposait pas de mesures de la composition du mélange circulant. D'autres études plus récentes ont évalué des mélanges à base de CO₂ (Dai et al. 2014) mais s'appuient principalement sur REFPROP pour les données calorimétriques de ces mélanges encore peu courants et dont les données calorimétriques sont trop peu fournies.

Conclusion chapitre 1

Ce premier chapitre est revenu sur l'histoire de la réfrigération et son évolution. On constate aujourd'hui que l'évolution des applications des cycles à compression de vapeur est poussée principalement par des actions réglementaires de protection de l'environnement et d'augmentation des efficacités des machines thermiques. Dans une telle dynamique, les fluides frigorigènes naturels ont toute leur place.

Nous nous concentrons ici autour des applications de pompes à chaleur double-service, c'est-à-dire servant à produire de l'eau chaude sanitaire et du chauffage des bâtiments résidentiels. Le CO₂ comme fluide frigorigène naturel présente les meilleurs arguments en termes de sécurité et d'impact environnemental, étant ininflammable, non toxique et non polluant. Il est en outre très performant pour la production d'eau chaude sanitaire grâce à son cycle transcritique, application qui deviendra le premier poste de consommation dans l'habitat (labels BBC, « Passivhaus », bâtiments à « énergie positive »...), devant celui du chauffage. Le cycle transcritique n'est néanmoins pas un avantage pour les applications de chauffage des locaux, pour lesquelles les autres fluides à condensation sont plus performants. Par ailleurs, les hautes pressions du cycle transcritique au CO₂ conduisent à l'utilisation d'équipements spécifiques, aujourd'hui plus onéreux que les équipements standards de réfrigération, mais cette situation devrait évoluer.

Une piste de solution exposée dans ce chapitre est d'utiliser des mélanges à base de CO₂. Ils permettraient, par exemple, d'éviter l'utilisation d'un cycle transcritique pour le chauffage, tout en gardant la possibilité de fonctionner en transcritique pour la production d'eau chaude sanitaire. L'introduction d'un additif au CO₂ peut également faire diminuer les pressions de fonctionnement requises, et ainsi potentiellement augmenter le COP de la machine, tout en réduisant les contraintes mécaniques imposées aux composants.

Les simulations de cycles utilisant de tels mélanges pour les applications de réfrigérations ont montré des divergences importantes avec les mesures expérimentales qui ont pu être faites, amenant parfois à des conclusions contraires. Cela peut s'expliquer par le fait que les modèles de mélanges et leurs grandeurs calorimétriques pour ces gammes de pression et de température ne sont pas suffisamment robustes, puisqu'ils ne s'appuient que sur trop peu de données expérimentales. Cette problématique sera détaillée dans le deuxième chapitre.

2

LES MELANGES A BASE DE CO₂ ÉTUDE PRELIMINAIRE

2 Les mélanges à base de CO₂ – étude préliminaire

Le panel des molécules disponibles pour faire office de fluide frigorigène est relativement restreint et les plus appropriées sont déjà utilisées pour les applications de réfrigération et de pompe à chaleur (Mc Linden et al. 2015). En revanche, les combinaisons de ces espèces chimiques, en mélanges, sont innombrables et certaines combinaisons devraient permettre d'obtenir les caractéristiques thermodynamiques adaptées à une application donnée (Didion and Bivens 1990).

Le principal problème est que les caractéristiques de ces mélanges sont mal ou peu connues. Les mélanges peuvent être modélisés via des équations d'état et des règles de mélange plus ou moins complexes suivant les caractéristiques des composés (polarité, liaisons hydrogène,...) (Huron et Vidal 1979). Les coefficients des règles de mélange sont déterminés à partir de relevés expérimentaux. Or, ces mesures sont encore rares pour la plupart des mélanges contenant du CO₂, dans les gammes de pression et de températures des applications frigorifiques. On peut alors se tourner vers la simulation moléculaire (Ungerer et al. 2007), permettant de remonter aux grandeurs thermodynamiques macroscopiques à partir de calculs d'interactions moléculaires. Cette technique est par contre très coûteuse en ressources et calculs informatiques. C'est pour ces raisons que l'évaluation des mélanges de fluides frigorigènes envisagés ici passe encore aujourd'hui par l'expérimentation pratique.

2.1 Objectif d'évolution des propriétés du CO₂ pour l'amélioration des PAC double-service

Comme exposé dans le premier chapitre, une façon potentielle d'améliorer les performances des pompes à chaleur CO₂ double-service est de diminuer les pressions optimales de fonctionnement, et d'adapter les profils de température des isobares du fluide frigorigène aux profils de température du fluide secondaire chauffé.

Ainsi, un régime subcritique (avec condensation) et transcritique seraient respectivement mieux adaptés pour la fonction chauffage et la fonction ECS de la pompe à chaleur. En considérant une application de chauffage où le fluide secondaire est chauffé de 30 à 35 °C et pour de l'ECS chauffée de 10 à 65 °C, il faudrait alors que le fluide frigorigène ait une température critique comprise entre 35 et 65 °C pour que le passage du mode chauffage au mode ECS fasse passer le cycle d'un régime subcritique à un régime transcritique.

Pour faire diminuer les pressions de fonctionnement par rapport à celles du CO₂, il faudrait que les isothermes du fluide frigorigène soient positionnées sur le diagramme enthalpique (Ph) à des pressions plus faibles que dans le cas du CO₂ pur. Par exemple, il serait intéressant que l'isotherme du CO₂ à 30 °C passe bien en dessous du point critique, donc plus bas en pression. Cela revient à augmenter la température critique du fluide.

Ainsi, il nous faut trouver des mélanges ayant une température critique plus grande et idéalement une pression critique plus faible que celles du CO₂ pur.

2.2 Propriétés des mélanges

Les effets de l'adjonction d'une espèce chimique à une autre sont multiples et complexes. Les interactions suivantes sont à considérer :

- Interaction de Van der Waals.

- Liaisons hydrogènes : les atomes d'hydrogène sont attirés par les atomes d'oxygène, électronégatifs.
- Polarité et interactions dipôle-dipôle.

De ces interactions dépendent par exemple les températures d'ébullition, de condensation, la solubilité d'un composé dans un autre, etc.

Les composés purs possèdent des températures de changement de phase fixes pour une pression donnée. On dit des mélanges qu'ils sont zéotropes lorsque les compositions des phases liquide et vapeur sont différentes (leur température varie alors pendant un changement de phase isobare). Des mélanges qui, pour une certaine composition globale, ont des compositions identiques dans chaque phase, sont dit azéotropes. Leur température ne varie pas durant un changement de phase, comme pour un corps pur. Enfin, ceux dont la variation de température est relativement faible (quelques kelvins) sont souvent appelés quasi-azéotropes.

2.2.1 Changement d'état d'un mélange zéotrope

Pour un mélange zéotrope, un changement de phase isobare s'opère avec une variation de température, car la composition des phases est différente. En suivant la transformation illustrée sur le diagramme isobare en Figure 16, le mélange en vapeur surchauffée au point 1 est refroidi jusqu'à apparition de la première goutte de liquide (point 2). Il existe alors une phase liquide et une phase vapeur. Avec la diminution de température, la condensation s'effectue. Le composé le moins volatil, c'est-à-dire ayant la température d'ébullition la plus élevée, va se trouver préférentiellement dans la phase liquide, tandis que l'autre se trouvera préférentiellement dans la phase vapeur. Ainsi, les fractions molaires dans les deux phases sont différentes. A la disparition de la dernière bulle de vapeur (point 3), la fraction molaire du mélange retrouve sa valeur initiale.

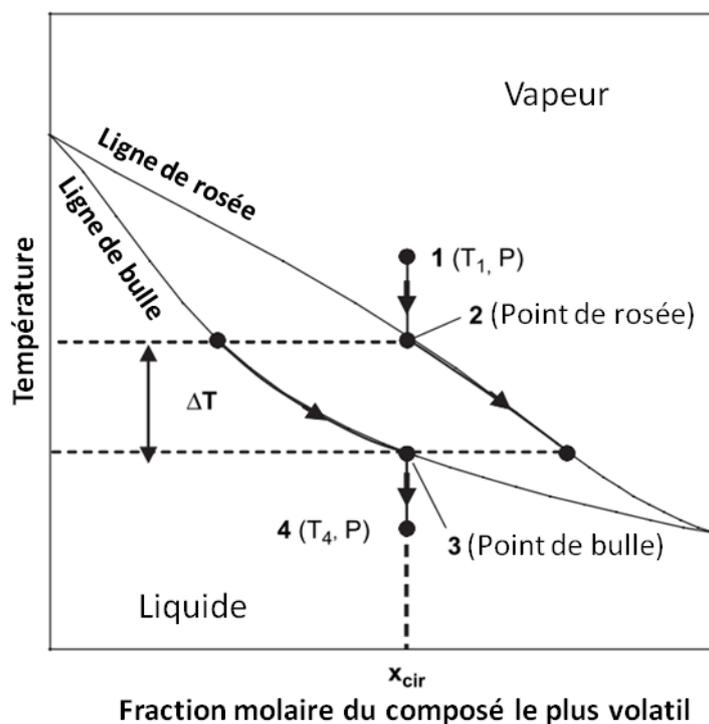


Figure 16: Diagramme des phases isobare pour un mélange binaire zéotrope.

2.2.2 Evolution du point critique d'un mélange binaire

L'évolution du point critique avec la variation des fractions molaires d'un mélange binaire n'est pas linéaire. Elle est souvent même fortement non-linéaire, avec des comportements qui peuvent être catégorisés en six types selon la classification de van Konynenburg et Scott (van Konynenburg, P.H., Scott 1980) (Figure 17). On y observe que la ligne critique peut prendre des formes très variées et être même discontinue.

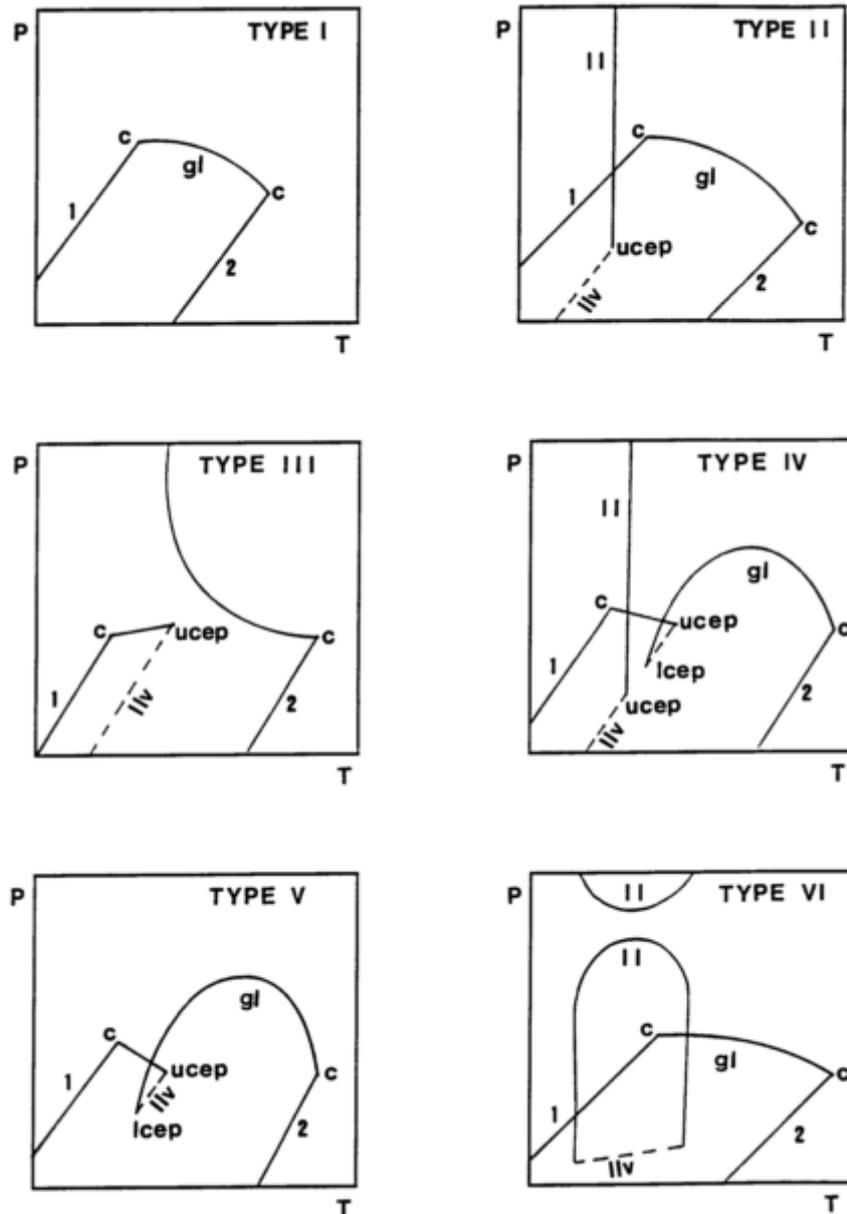


Figure 17: Classification de van Konynenburg et Scott (1980) pour les équilibres de phase des mélanges binaires, selon les différents comportements des lignes critiques .

Ainsi, il ne s'agit pas seulement d'ajouter au CO_2 un composé dont la pression critique est plus faible, et la température critique plus élevée, pour les faire évoluer dans ce sens. Par exemple, sur la Figure 18, si on ajoute de l'éthane au CO_2 (en suivant la courbe « critical locus » en partant du point P_2^c), la pression critique du mélange diminue bien avec l'ajout d'éthane. Mais si la température critique commence par se réduire, elle finit par remonter pour atteindre celle de l'éthane, légèrement

supérieure à celle du CO₂. En Figure 19, on peut observer un diagramme des phase de type I : en partant du CO₂ pur, la pression critique évolue de manière continue. Elle augmente légèrement avec l'ajout de R-1234ze pour diminuer ensuite.

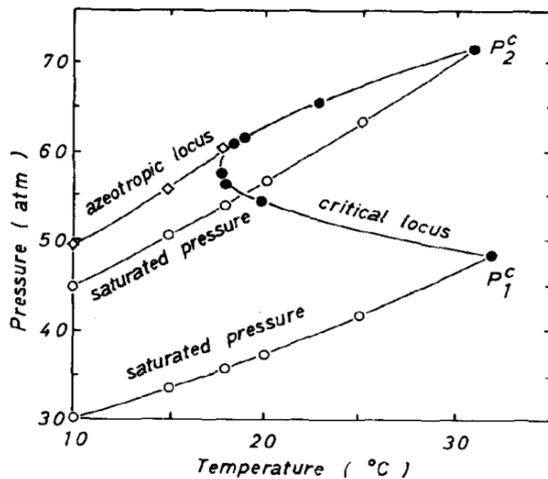


Figure 18: Diagramme PT du mélange binaire éthane (1) et CO₂ (2). (Extrait de K. Ohgaki et T. Katayama, 1977).

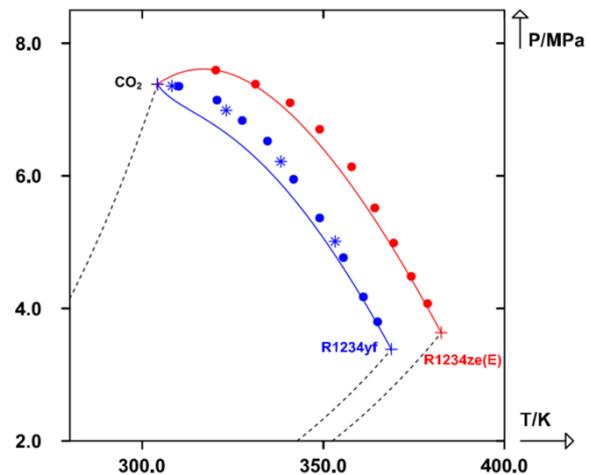


Figure 19: Diagramme PT des mélanges CO₂ et R-1234yf et R-1234ze (Extrait de Juntarachat et al. 2014).

2.3 Modèles de mélanges via REFPROP

REFPROP est un logiciel de calcul des propriétés physiques des fluides, distribué par le NIST. Ce logiciel s'appuie sur des équations d'état dont les coefficients sont ajustés sur de grandes quantités de données thermodynamiques extraites d'études et mesures expérimentales (Kunz et al. 2007; Kunz and Wagner 2012). Dans le logiciel, on retrouve les fluides frigorigènes les plus courants, dont les propriétés sont définies dans des bibliothèques de fonctions. Les propriétés sont, entre autres, accessibles via une interface spécifique au logiciel REFPROP ou via des fonctions Excel. Des calculs de propriétés de mélanges sont possibles et donnent notamment accès à des grandeurs thermodynamiques. Elles permettent, en principe, de simuler des systèmes énergétiques. Plusieurs études non-expérimentales utilisent d'ailleurs REFPROP 9.0 pour évaluer les performances de machines frigorifiques et pompes à chaleur avec des mélanges inhabituels (Dai et al. 2014; Fan et al. 2013; X. P. Zhang et al. 2013), en s'appuyant sur les données énergétiques de ces mélanges pour calculer les performances théoriques des machines.

Des lois de mélanges sont disponibles dans REFPROP suivant les mélanges considérés. Puisque les coefficients de lois de mélanges sont déterminés en fonction des mesures disponibles dans la littérature (Kunz et al. 2007; Kunz and Wagner 2012), nous avons été voir les données utilisées pour les mélanges qui nous intéressent. Dans le Tableau 3 (issu de la table 6.3 du GERG 2004 (Kunz et al. 2007)), on constate que des données issues de calorimétrie sont bien utilisées pour des mélanges binaires, mais le propane n'en fait pas partie (il est classé parmi les gaz naturels secondaires).

Tableau 3: Résumé des données utilisées pour la détermination des propriétés de mélanges binaires dans REFPROP 9.0 (GERG 2004 – page 103).

Data type	Number of data points		Temperature <i>T</i> /K	Covered ranges	
	total ^a	used ^b		Pressure <i>p</i> /MPa	Composition ^{c,d} <i>x</i>
<i>pρT</i> data	51442	30252	66.9 – 800	0.00 – 1027	0.00 – 1.00
Isochoric heat capacity	1236	625	101 – 345	67.1 ^ρ – 902 ^ρ	0.01 – 0.84
Speed of sound	2819	1805	157 – 450	0.00 – 1971	0.01 – 0.96
Isobaric heat capacity	1072	490	100 – 424	0.00 – 52.9	0.09 – 0.93
Enthalpy differences	1804	198	107 – 525	0.00 – 18.4	0.05 – 0.90
Excess molar enthalpy	177	20	221 – 373	0.8 – 15.0	0.01 – 0.98
Second acoustic virial coeff.	21	–	200 – 375		0.15 – 0.20
Saturated liquid density ^e	460	119	95.0 – 394	0.03 – 22.1	0.00 – 1.00
VLE data ^f	20161	6350	15.5 – 700	0.00 – 422	0.00 – 1.00
Total	79192	39859	15.5 – 800	0.00 – 1971	0.00 – 1.00

^a Number of all available data points.
^b Number of data points used for the development of the new wide-range equation of state.
^c Mole fractions of the second component of the binary mixture, i.e. component B of mixture A–B. Values of 0.00 and 1.00 result from a mixture composition close to a pure component.
^d The composition range for VLE data corresponds to bubble point compositions.
^e Listed separately due to a different data format. Saturated liquid (and vapour) densities may also be tabulated as ordinary *pρT* or VLE data.
^f The total number of VLE data comprises 12,991 *pTxy* data, 3,369 *pTx* data, and 3,801 *pTy* data.
^ρ Density in kg·m⁻³ instead of pressure.

Tableau 4: Données spécifiques au binaire CO₂ / propane dans REFPROP 9.0 (GERG 2004 – page 110).

Binary mixture	Number of data points		Temperature <i>T</i> /K	Covered ranges	
	total ^a	used ^b		Pressure <i>p</i> /MPa	Composition ^{c,d} <i>x</i>
CO₂–C₃H₈					
<i>pρT</i> data	1421	862	278 – 511	0.1 – 70.6	0.07 – 0.97
Saturated liquid density ^e	51	–	278 – 311	0.7 – 6.7	0.06 – 0.98
VLE data	619	89	211 – 361	0.1 – 6.9	0.02 – 0.99
Total	2091	951	211 – 511	0.1 – 70.6	0.02 – 0.99

Le Tableau 4 montre qu'aucune donnée calorimétrique n'est prise en compte pour les mélanges de CO₂ et de propane. Malgré cela, REFPROP 9.0 utilise des coefficients particuliers pour la règle de mélange de ce binaire (Figure 20) et calcule des enthalpies qui ne semblent pas trop éloignées de la réalité pour ce mélange (X. P. Zhang et al. 2013), avec un écart maximal de 2.99 %. En revanche, pour d'autres binaires, il convient d'être attentif quant aux données utilisées pour déterminer les coefficients de la règle de mélange associée. Par exemple, pour les mélanges CO₂ / Ethanol, REFPROP 9.0 ne dispose pas de suffisamment de données expérimentales couvrant les grandeurs et les

domaines de pression et température qui nous concernent, et donc n'est actuellement pas capable d'en prédire les propriétés.

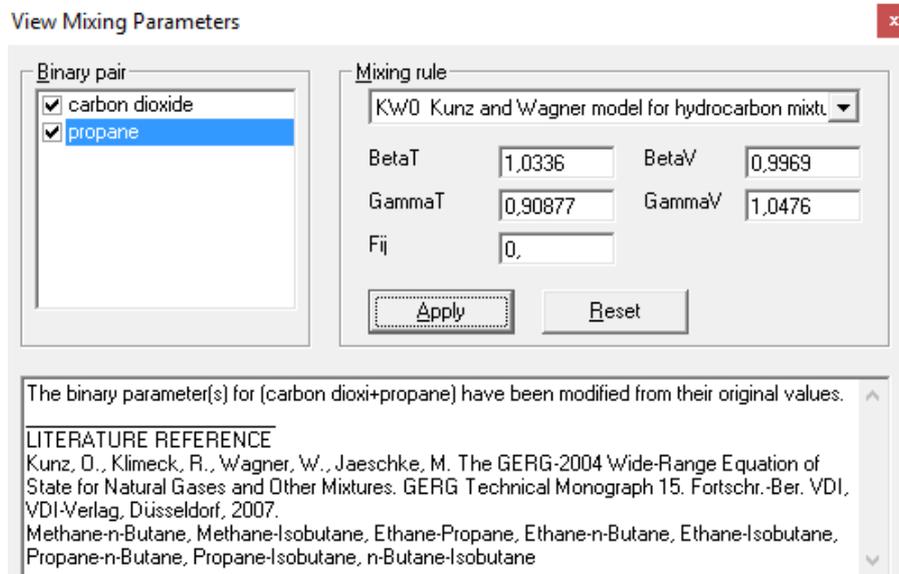


Figure 20: Paramètres de mélanges pour les binaires CO₂ / Propane.

Afin d'évaluer la vraisemblance des points critiques calculés par REFPROP 9.0, il faut les comparer à des mesures disponibles dans la littérature. Niesen and Rainwater (1990) ont fait quatre mesures de points critiques pour des mélanges de CO₂ et de propane, disponibles dans la Figure 21. La précision de la pression critique annoncée par les auteurs est de 0.05 %. Celle de la température critique est de 0.1 K. La détection du passage au point critique est visuelle.

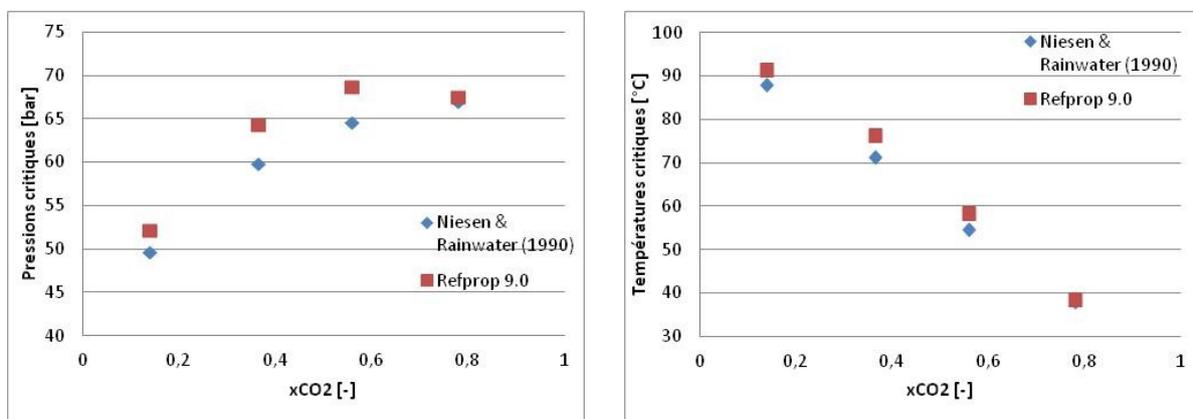


Figure 21: Pressions et températures critiques des mélanges CO₂ / Propane.

Si on compare les mesures expérimentales aux estimations des points critiques par REFPROP 9.0, on peut constater que le calcul des pressions critiques peut dévier de 5 bar (environ 7 % d'erreur) et 5 K sur les températures critiques (6 % d'erreur). Ces erreurs sont non négligeables, et incitent à être davantage prudent sur l'utilisation des données de mélanges issues de REFPROP.

Nous avons également confronté au logiciel des données de mesures d'équilibres de phases de mélanges CO₂ / Propane, tirées de la littérature. Les Figures 22, 23 et 24 montrent les écarts que l'on peut trouver pour les équilibres liquide-vapeur entre des valeurs expérimentales et REFPROP 9.0.

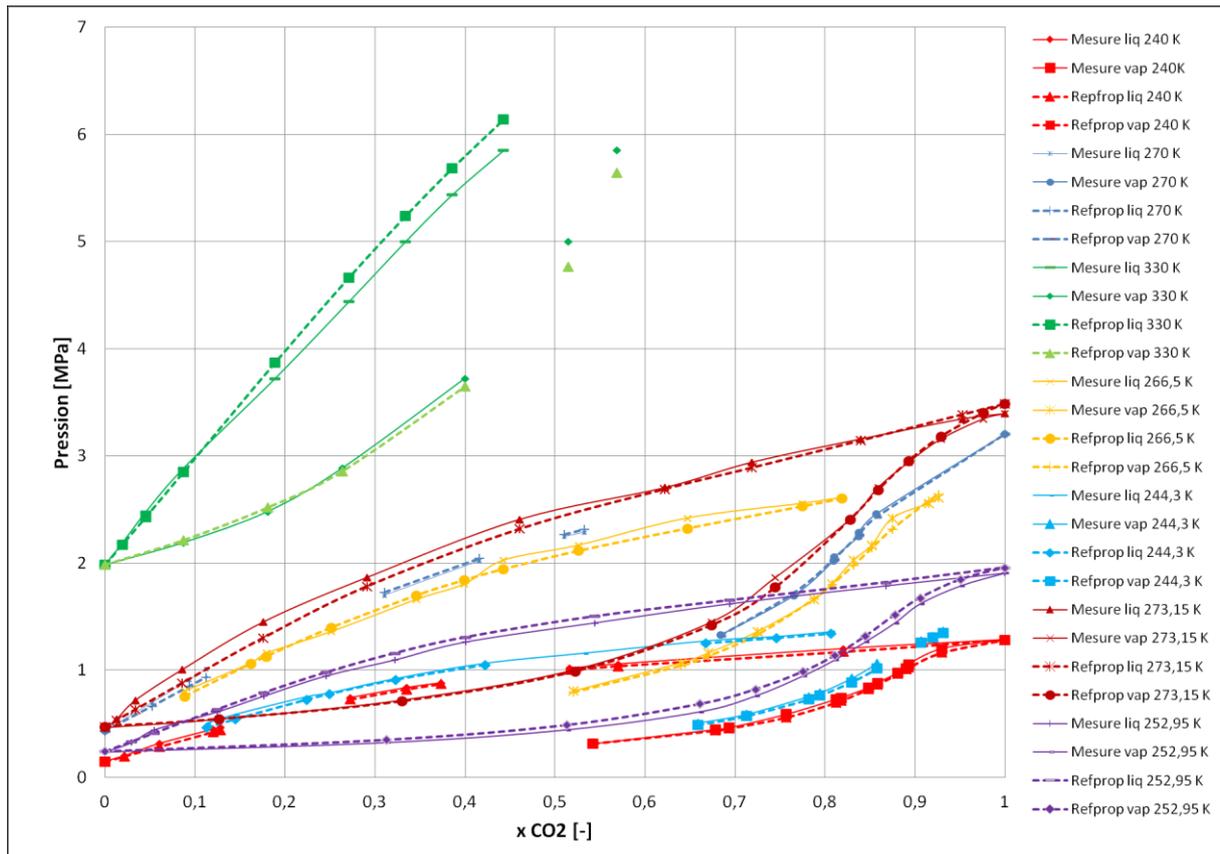


Figure 22: VLE pour le binaire CO_2 / Propane. (Yucelen and Kidnay 1999; Hamam and Lu 1976; Nagahama et al. 1974).

Pour les isothermes situées entre -33 et 56 °C, l'erreur moyenne de REFPROP 9.0 par rapport aux valeurs de la littérature est inférieure à 2 %, avec néanmoins un écart maximal de 14 % pour une valeur de la série de Nagahama et al. (1974).

Pour les isothermes de la Figure 23, tirées de la publication de Reamer and Sage (1964), l'erreur moyenne par rapport à REFPROP 9.0 est de 1 %, avec quelques points dont l'erreur peut dépasser 10 %. Ces points avec des erreurs significatives sont proches du point critique pour l'isotherme 71.1 °C.

Enfin, pour les isothermes de la Figure 24 (Niesen and Rainwater 1990), l'erreur moyenne est de 0.4 %, avec une erreur maximale de 2.4 %.

Ainsi, REFPROP 9.0 semble fournir des données suffisamment fiables concernant les équilibres liquide-vapeur. La précision peut néanmoins se dégrader légèrement autour des points critiques de mélanges. Concernant les grandeurs énergétiques comme l'enthalpie, il sera judicieux de vérifier que les bilans thermiques aux échangeurs fluide (mélange) / eau soient conservés.

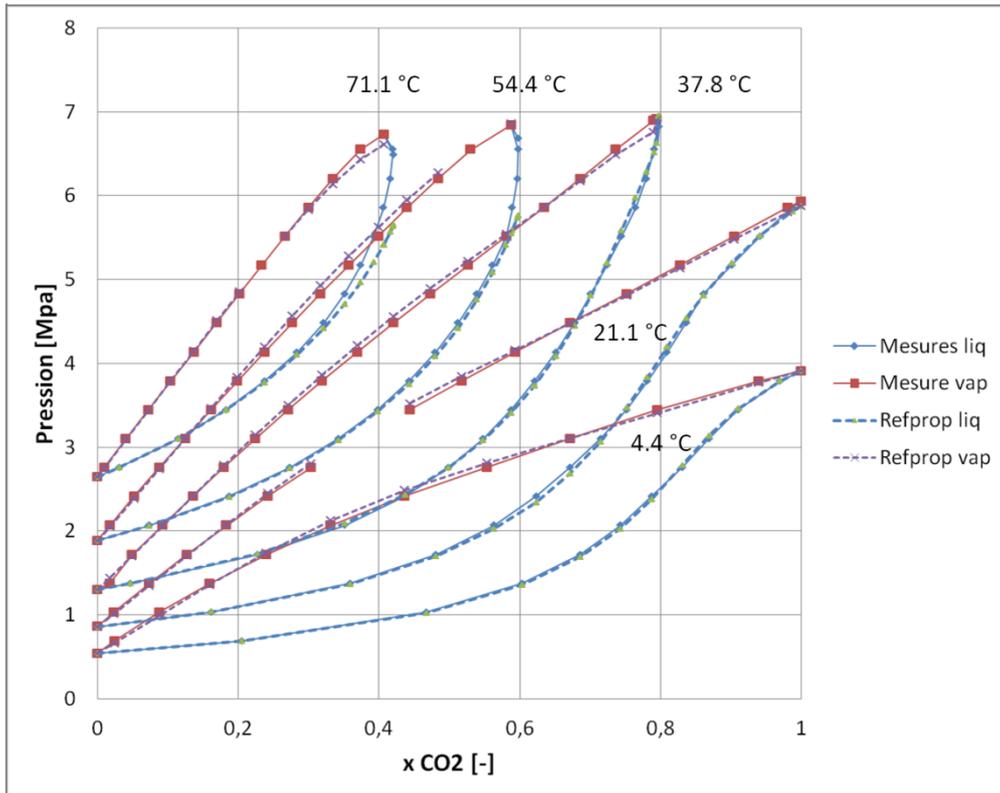


Figure 23: VLE pour le binaire CO₂ / Propane. (Reamer and Sage 1964).

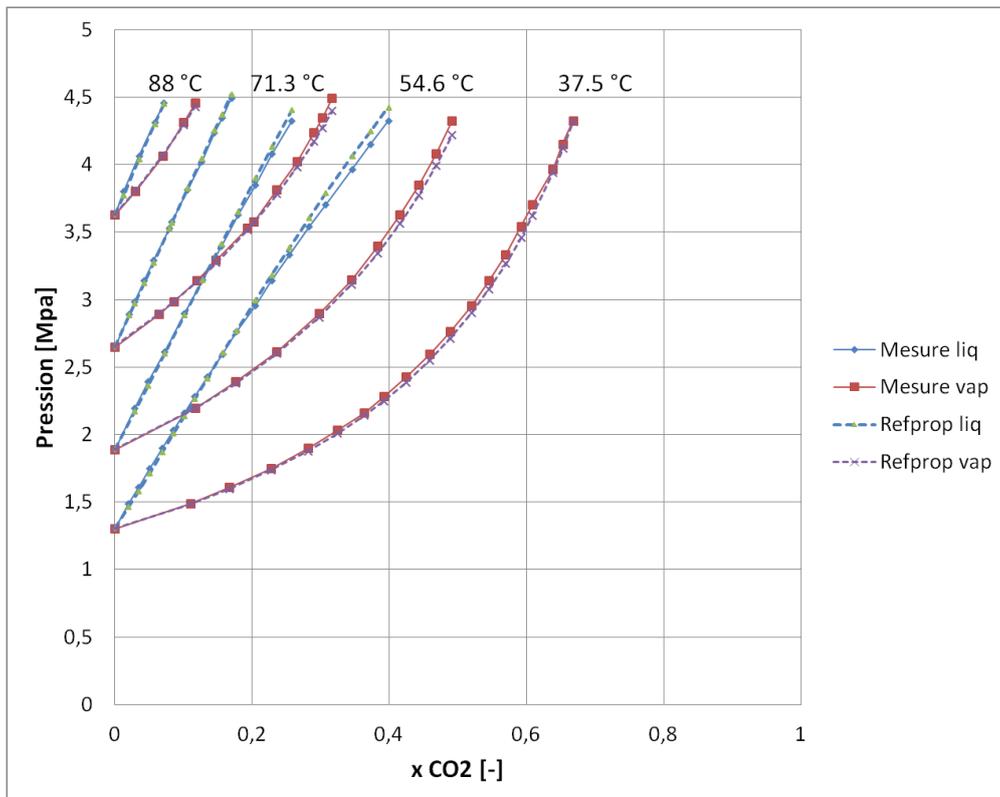


Figure 24: VLE pour le binaire CO₂ / Propane. (Niesen and Rainwater 1990).

2.4 Candidats potentiels pour les mélanges à base de CO₂

Les fluides ci-après (Tableau 5) sont susceptibles d'être les deuxièmes constituants des mélanges binaires à base de CO₂ étudiés ici. Ils présentent généralement une température critique supérieure et une pression critique inférieure à celles du CO₂. Par ailleurs, la température d'ébullition à pression atmosphérique (ou « normal boiling point ») peut être un bon indicateur de la volatilité du fluide. Plus elle est basse plus il est volatil. Et plus elle est proche de celles du CO₂, moins les variations de température lors des changements de phase des mélanges seront a priori grands. On peut observer cela sur la Figure 25, où le glissement de température lors de l'évaporation pour le binaire CO₂ / Propane est beaucoup plus faible que pour le binaire CO₂ / Diméthyle éther (DME) pour une même composition molaire.

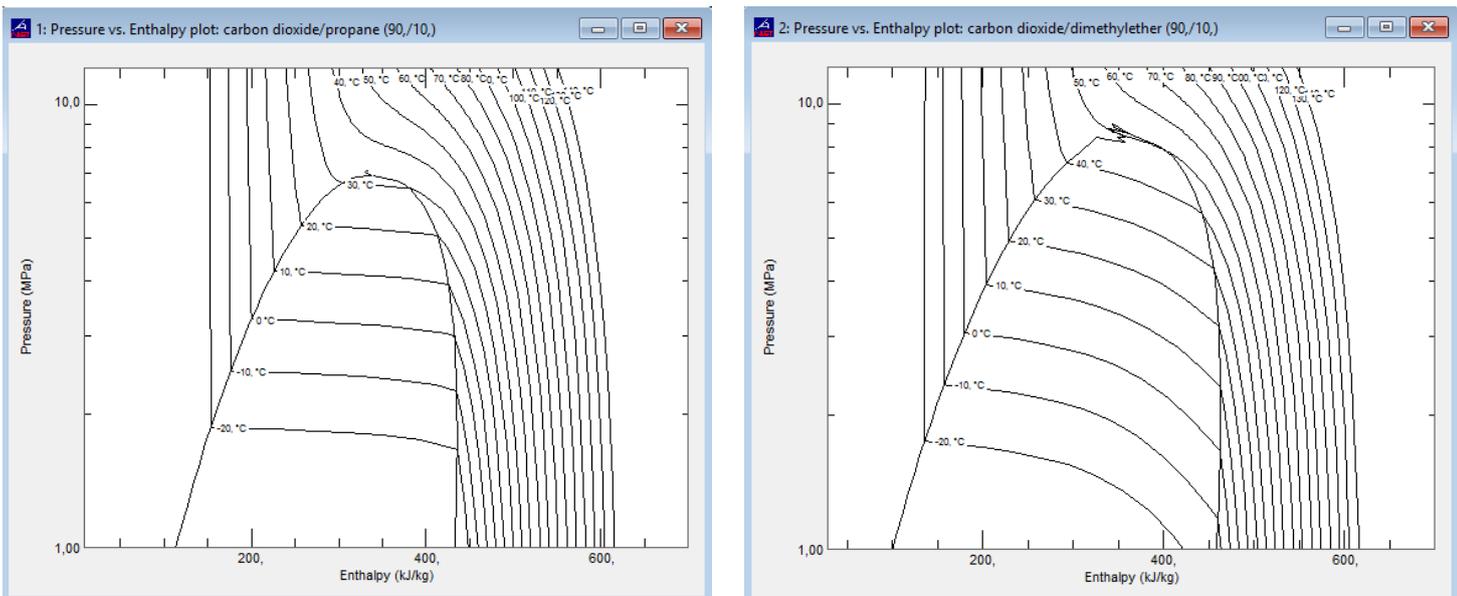


Figure 25: Diagrammes enthalpiques pour les binaires CO₂ / Propane et CO₂ / DME, avec $x_{CO_2} = 0.9$ [REFPROP 9.0].

Il est souhaitable d'éviter d'avoir un glissement de température trop grand (> 15 K) lors de l'évaporation, car il serait source de givrage très incapacitant pour les applications de pompe à chaleur. Le givrage limite la capacité d'échange thermique de l'évaporateur et le dégivrage de ses ailettes est souvent coûteux en énergie. Si de tels glissements étaient à considérer dans la suite de cette étude, il faudrait adapter le cycle pour permettre de vaporiser tout le fluide frigorigène, comme par exemple avec des cycles de type autocascade (Clodic and Rached 2004).

Tableau 5: Points critiques des candidats potentiels pour les mélanges à base de CO₂ (REFPROP 9.0).

Familles chimiques	Substances chimiques	Températures critiques		Pressions critiques [bar]	T ébullition à 1 atm [°C]	GWP	Inconvénients potentiels
		[Kelvin]	[°C]				
Hydrocarbures	Butane	425.13	151.98	37.96	-0.49	3	Inflammable
	Propane	369.9	96.75	42.5	-42.11	20	Inflammable
	Ethane	305.32	32.17	48.72	-88.58		Inflammable
	Isobutane	407.81	134.66	36.29	-11.75	4	Inflammable
	Propène	364.21	91.06	45.55	-47.62		Inflammable
Alcools	Méthanol	512.6	239.45	81.04	64.48	Faible	Toxique, Inflammable
	Ethanol	514	240,85	61.4	78.24	Faible	Inflammable
Ethers	Diméthyle éther	400.38	127.23	53.37	-24.78	<1	Toxique, Inflammable
Esters	Méthyle acétate	506.6	233.45	47.5	57-58		Irritant, Inflammable
	Acétone	508.1	234.95	47	56.01		
inorganiques	Ammoniac	405.4	132.25	113.33	-33.33		Toxique, corrosif
	CO ₂	304.13	30.98	73.77	-78.46*	1	
HFO	R-1234yf	367.85	94.7	33.82	-29.45		Inflammable

* Température de sublimation du CO₂ à pression atmosphérique.

Les HFC et HFO sont également de potentiels candidats (Juntarachat et al. 2014; Coquelet, El Abbadi, and Houriez 2016), mais n'étant pas toujours neutres pour l'environnement (Luecken et al. 2010), ils seront testés dans un deuxième temps.

Les études sur les pompes à chaleur utilisant des mélanges à base de CO₂ sont très rares dans la littérature, mais il existe tout de même quelques articles. On peut notamment citer :

- (J. H. Kim, Cho, and Kim 2008; J. H. Kim et al. 2007) : Ces auteurs ont montré que les performances en climatisation, pour des mélanges CO₂/Propane de compositions massiques 85/15, 75/25 et 60/40 étaient respectivement augmentées de 8.0 %, 12.8 % et 12.5 % par rapport au CO₂ pur. La charge optimale et la puissance frigorifique diminuent avec l'augmentation de la proportion en propane (le propane étant moins dense en moyenne que le CO₂ et ayant une enthalpie de vaporisation également plus faible). Cette étude dispose de mesures (par chromatographie en phase gazeuse) de compositions circulantes, différentes des compositions introduites dans la boucle. Ces différences sont expliquées par le stockage de l'élément le moins volatil dans les phases liquides des composants du cycle.
- (Onaka et al. 2008) : Ces auteurs ont calculé la performance théorique de cycles de pompe à chaleur (eau chauffée de 20 à 65 °C) avec des mélanges de CO₂ et de diméthyle éther (DME). Le COP simulé est en augmentation avec l'addition de DME, avec un maximum local à 10 % en masse de DME. Au delà de 30 % de DME, le cycle redevient subcritique et l'augmentation des performances provient essentiellement de la réduction des irréversibilités au détendeur. En effet, le différentiel de pression est fortement réduit par rapport aux cas avec de fortes fractions de CO₂. Il est à noter que cette étude est uniquement théorique. Les propriétés du mélange sont calculées à l'aide d'une équation d'état de Benedict-Webb-Rubin (BWR) modifiée par les auteurs. On peut remarquer que les coefficients d'interaction ont été ajustés par les auteurs sur les maigres données d'équilibre vapeur disponibles dans la

littérature (Tsang et Streett 1981). Nous n'avons aucune idée quant à la précision des calculs d'enthalpie, que ce soit pour les corps purs ou pour les mélanges. Il convient donc de prendre ces résultats avec prudence et il serait utile de les confronter à des mesures.

- (Fan et al. 2013) : Etude théorique de mélanges CO₂/ DME dont les propriétés sont obtenues à l'aide de REFPROP 9.0. Ils avancent l'augmentation des performances par rapport au R-22 pour des applications à grande variation de température. Les mêmes remarques que pour l'étude d'Onaka et al. (2008) peuvent être émises. Si l'on peut faire confiance à REFPROP pour la représentation des corps purs, il n'est pas certain que les paramètres de mélange aient été optimisés sur une plage de données suffisante. Il existe néanmoins des mesures telles que les dix isothermes (de 0 à 113,41 °C) explorées par Tsang et Streett (1981). Ces mesures ont permis d'ajuster les coefficients de l'équation d'état Benedict-Web-Rubin (BWR) par Afroz and Miyara (2011), mais il n'en est fait aucune référence dans REFPROP 9.0 et les documents GERG 2004 et 2008 (Kunz et al. 2007; Kunz and Wagner 2012). Des mesures expérimentales sur l'application de tels mélanges dans des applications thermodynamiques sont requises pour confirmer leurs résultats.

Conclusion chapitre 2

Les propriétés thermodynamiques des mélanges sont souvent manquantes ou imprécises, rendant nécessaire une évaluation expérimentale de ces mélanges. Des candidats potentiels ont néanmoins été identifiés. Ceux-ci possèdent des pressions critiques plus faibles que le CO₂ et des températures critiques plus hautes. Un premier tri peut être fait en supprimant les composés toxiques, puis ceux dont le point d'ébullition normal est trop élevé comparativement à celui du CO₂ (afin d'éviter les glissements de température trop grands lors de l'évaporation). Les candidats les plus prometteurs sont le propane, le propène, le R-1234yf et le diméthyle-éther. Si certains ont parfois été étudiés sur le plan théorique, il est nécessaire de passer par une phase expérimentale pour valider leurs conclusions.

Afin d'évaluer ces mélanges, nous avons conçu et assemblé un banc expérimental complet, permettant d'évaluer les mélanges à base de CO₂ pour les applications de pompe à chaleur. La description de ce banc est l'objet du chapitre suivant. Ce banc doit permettre de comparer les mélanges de fluide frigorigène par rapport au cycle du CO₂ pur. Ainsi, la pompe à chaleur est conçue à partir de composants compatibles avec le R-744 (CO₂). Des moyens d'instrumentation importants sont mis en œuvre pour assurer une précision de mesure des performances de la pompe à chaleur, et pour mesurer la composition du fluide frigorigène en circulation dans la machine (chapitre 5).

3

BANC EXPERIMENTAL

3 Banc expérimental

3.1 Définition des besoins expérimentaux

L'objectif premier de cette étude est de parvenir à obtenir les meilleures performances possibles des cycles thermodynamiques en utilisant des substances à très faible impact environnemental comme fluide frigorigène. Les applications de ces cycles thermodynamiques sont nombreuses, que cela soit en réfrigération ou en production de chaleur (domestique, commerciale ou industrielle). Dans le cadre restreint de cette thèse, nous nous sommes concentrés sur les applications thermiques usuelles dans le bâtiment, à savoir le chauffage des locaux et la production d'eau chaude sanitaire. Pour évaluer expérimentalement certains mélanges à base de CO₂ que nous avons identifiés plus tôt, nous avons besoin de mesurer les Coefficients de Performances (COP) de cycles de pompe à chaleur utilisant ces mélanges, pour deux régimes de fonctionnement :

- Mode eau chaude sanitaire (ECS): l'eau à l'échangeur haute température est chauffée de 10 à 65 °C.
- Mode chauffage : l'eau à l'échangeur haute température est chauffée de 30 à 35 °C. Ce régime d'eau correspond à l'essai de performance 7-30/35 des pompes à chaleur en mode chauffage, selon la norme EN 14511. Cet essai sert aussi de valeur de performance pour caractériser les pompes à chaleur dans les règles de calcul Th-B-CE de la RT 2012.

Pour ces deux modes, la température d'entrée de l'eau glycolée à l'évaporateur est réglée à 7°C, comme c'est bien souvent le cas pour les essais de performances des pompes à chaleur sur air extérieur (norme EN 14511).

Nous souhaitons comparer différents mélanges à base de CO₂ et plusieurs définitions du COP sont possibles suivant les limites que nous définissons pour le système. Le COP du cycle frigorigène $COP = \frac{\Delta h_{\text{refroidisseur de gaz}}}{\Delta h_{\text{compresseur}}}$ serait le plus adapté car indépendant des efficacités des échangeurs et des auxiliaires (pompes, etc..). Dans la suite de ce texte, ce COP sera désigné par « COP cycle ». Mais les enthalpies des mélanges ne sont pas toujours accessibles, comme montré dans le chapitre précédent. Afin de pouvoir comparer les mélanges sur une même machine nous utilisons le COP défini ci-dessous, en mesurant la puissance thermique apportée à l'eau divisée par la puissance électrique du compresseur (y compris son électronique de commande):

$$COP = \frac{\dot{m}_{\text{eau}} * C_{p_{\text{eau}}} * \Delta T_{\text{eau}}}{P_{\text{abs}}}$$

Dans la suite, ce COP sera désigné par « COP machine ».

Ainsi, il nous faut mesurer :

- \dot{m} : Le débit massique de l'eau au refroidisseur de gaz, en kg/s.
- $C_{p_{\text{eau}}}$: La capacité calorifique de l'eau, en kJ/kg.K. Celle-ci étant variable avec la température, un C_p moyen est déterminé pour chacun des deux régimes de température d'eau (chauffage et ECS).
- ΔT_{eau} : Le différentiel de température de l'eau chauffée, entre l'entrée et la sortie de l'échangeur haute pression de la pompe à chaleur, en kelvins.

- P_{abs} : La puissance électrique consommée par le compresseur et son électronique de commande (inverter), en kW.

Enfin, la mesure de la composition circulante du fluide frigorigène est nécessaire, car différente de la composition introduite dans la machine.

3.2 Présentation de la boucle de pompe à chaleur

Le banc de test des mélanges à base de CO_2 est une pompe à chaleur expérimentale assemblée et instrumentée par nos soins au laboratoire. C'est une pompe à chaleur eau / eau, constituée majoritairement de composants disponibles dans le commerce. Le compresseur et les échangeurs à plaque nous ont été offerts pour l'étude. Un schéma de la boucle thermodynamique est disponible en Figure 26, et une photo du banc complet en Figure 29.

Elle est constituée de 5 composants principaux :

- Compresseur : Modèle spécifique au CO_2 de type scroll, cylindrée de 4 cm^3 et vitesse variable commandée via un signal continu 0-5 V, de 1200 à 5500 tours/minutes.
- Refroidisseur de gaz : Marque SWEP, échangeur à plaques brasées haute pression (B9) pour une pression de service maximale de 140 bar à 110°C . Il est dimensionné à 28 plaques (environ $0,75\text{ m}^2$) pour 3.5 kW échangés avec un régime d'eau de 10 à 65°C .
- Echangeur interne : Fabrication par la société Carly sur la base de nos spécifications. Il intègre une bouteille anti-coup de liquide côté basse pression et un serpentín côté haute pression.
- Détendeur électronique : UKV-J14D de Saginomiya. 480 pas. Moteur commandé via une carte Arduino Uno et Motor shield.
- Evaporateur : Marque SWEP, échangeur à plaques brasées haute pression (B17). Surface inconnue.

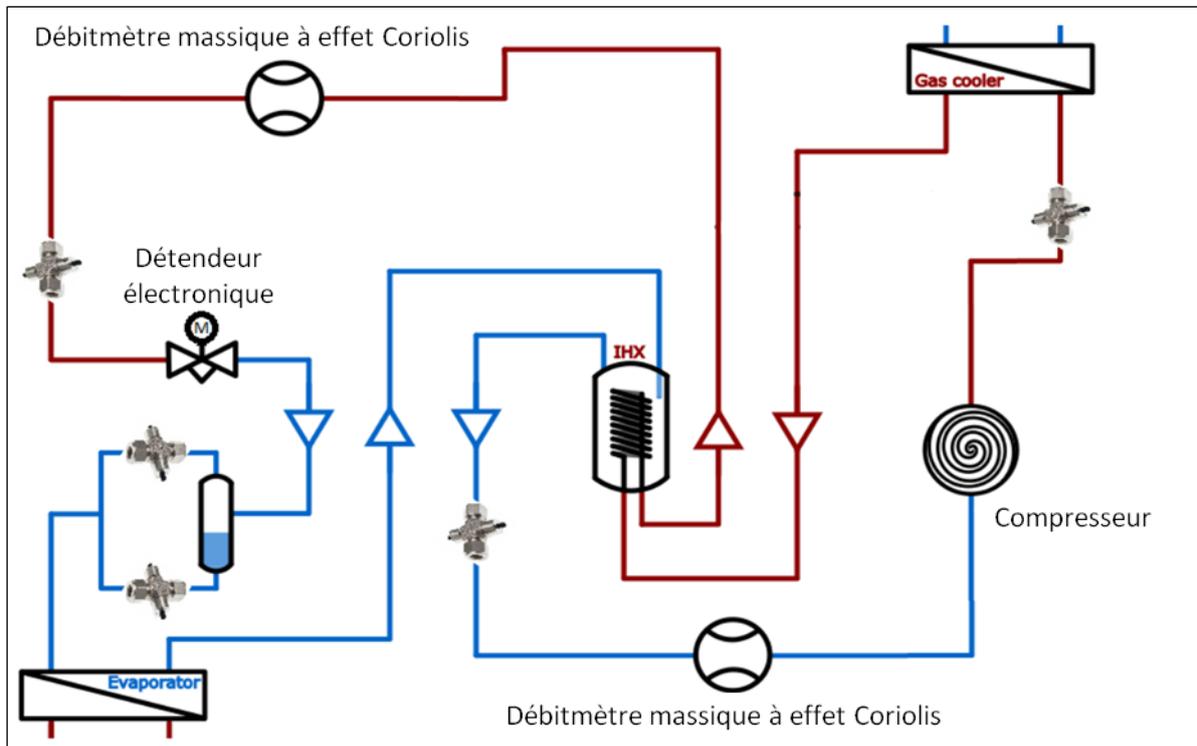


Figure 26: Schéma de la boucle thermodynamique.

La boucle est équipée de capteurs de pressions et de thermocouples positionnés le long du circuit de la pompe à chaleur. Deux débitmètres à effet Coriolis, faisant aussi office de densimètres, sont installés en basse pression et haute pression du cycle. Une bouteille séparatrice est installée en sortie du détendeur afin de permettre l'analyse séparée des compositions des phases liquide et vapeur.

Les conditions extérieures sont fixées via une boucle d'eau côté chaud, et une boucle d'eau glycolée côté froid (Figure 27). La température de la boucle chaude est régulée par un bain thermo-régulé LAUDA Variocool VC2000 d'une capacité frigorifique de 2 kW à une température ambiante de 20 °C. Le débit d'eau, mesuré par un débitmètre magnétique, est constant et peut être réglé manuellement via un robinet. La boucle froide alimentant l'évaporateur est réchauffée par un thermoplongeur (résistance électrique) de 3 kW maximum. La température d'entrée de l'évaporateur est régulée via LabView en jouant sur la variation de la puissance du thermoplongeur. Le débit de cette boucle est fixé à 7 l/min.

Un échangeur à plaques met en relation les deux boucles auxiliaires. Ainsi, une partie de la puissance chaude de la PAC est restituée à la boucle froide, limitant les puissances nécessaires à la régulation des températures d'entrées aux échangeurs de la PAC.

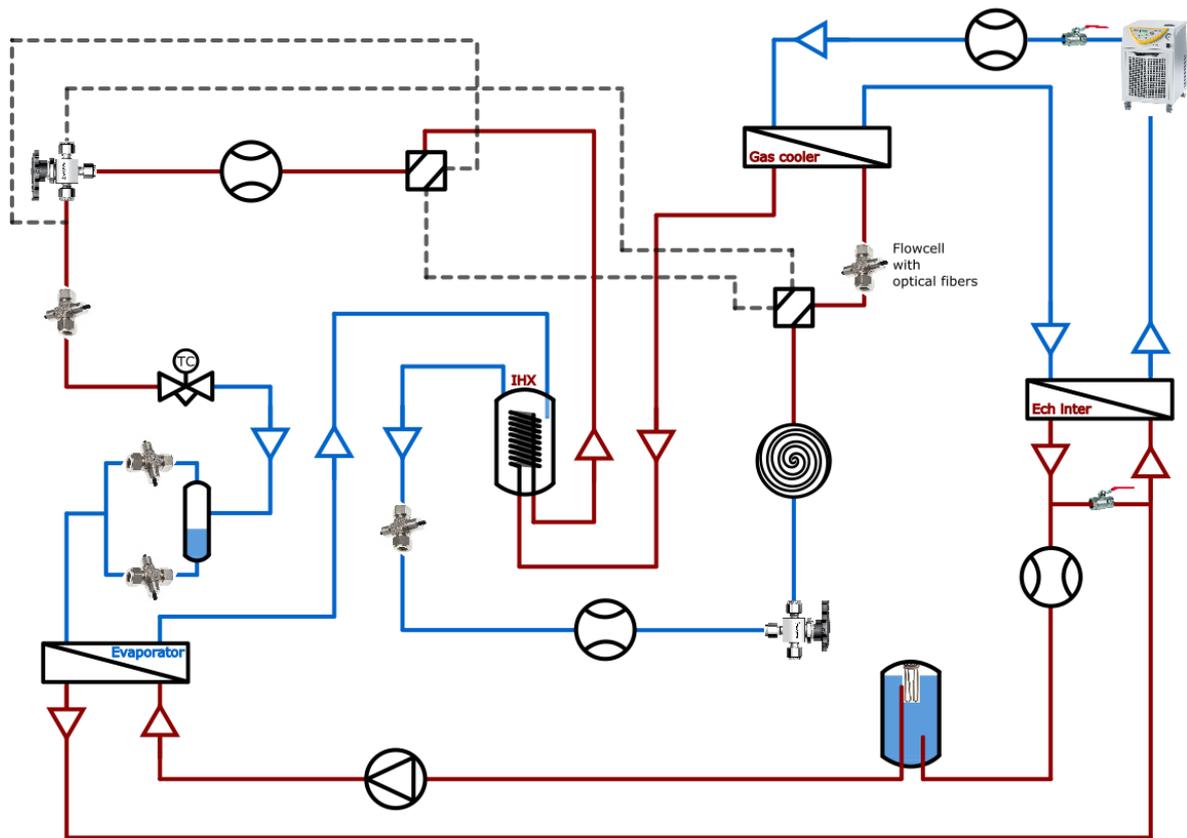


Figure 27: Schéma de la pompe à chaleur et de ses boucles auxiliaires.

Un jeu de vannes à 3 et 4 voies a été installé pour changer les positions des densimètres Coriolis dans la boucle, afin de pouvoir mesurer la masse volumique du fluide frigorigène en entrée ou sortie de chaque composant. C'est nécessaire pour établir la mesure des compositions lors de la phase d'étalonnage (voir chapitre 5). Ce dispositif en partie haute pression du cycle est schématisé en pointillés gris, sur la Figure 27 pour la partie haute pression. Le dispositif complet est détaillé sur la Figure 28.

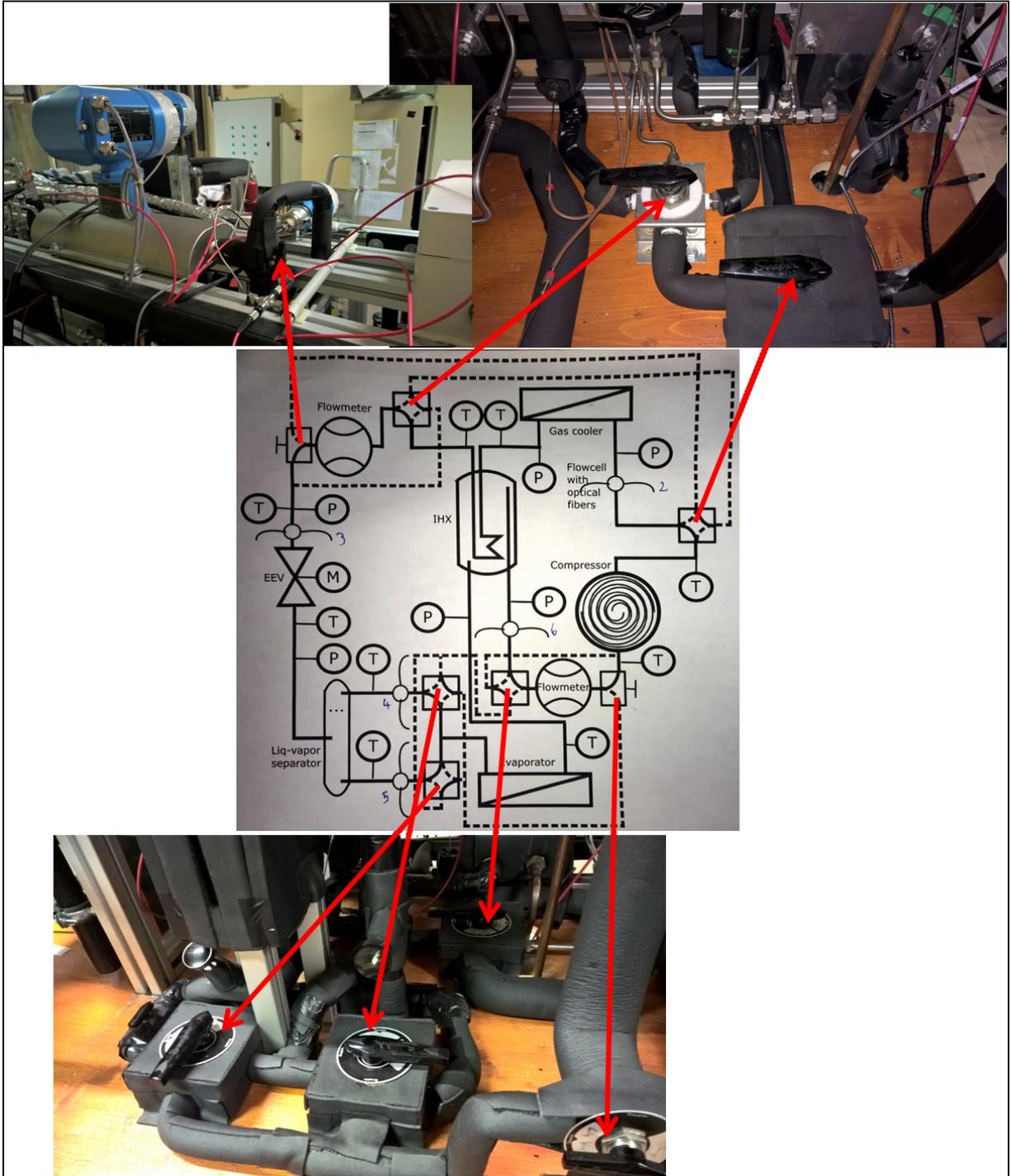


Figure 28: Dispositif de déplacement des densimètres dans la boucle expérimentale.

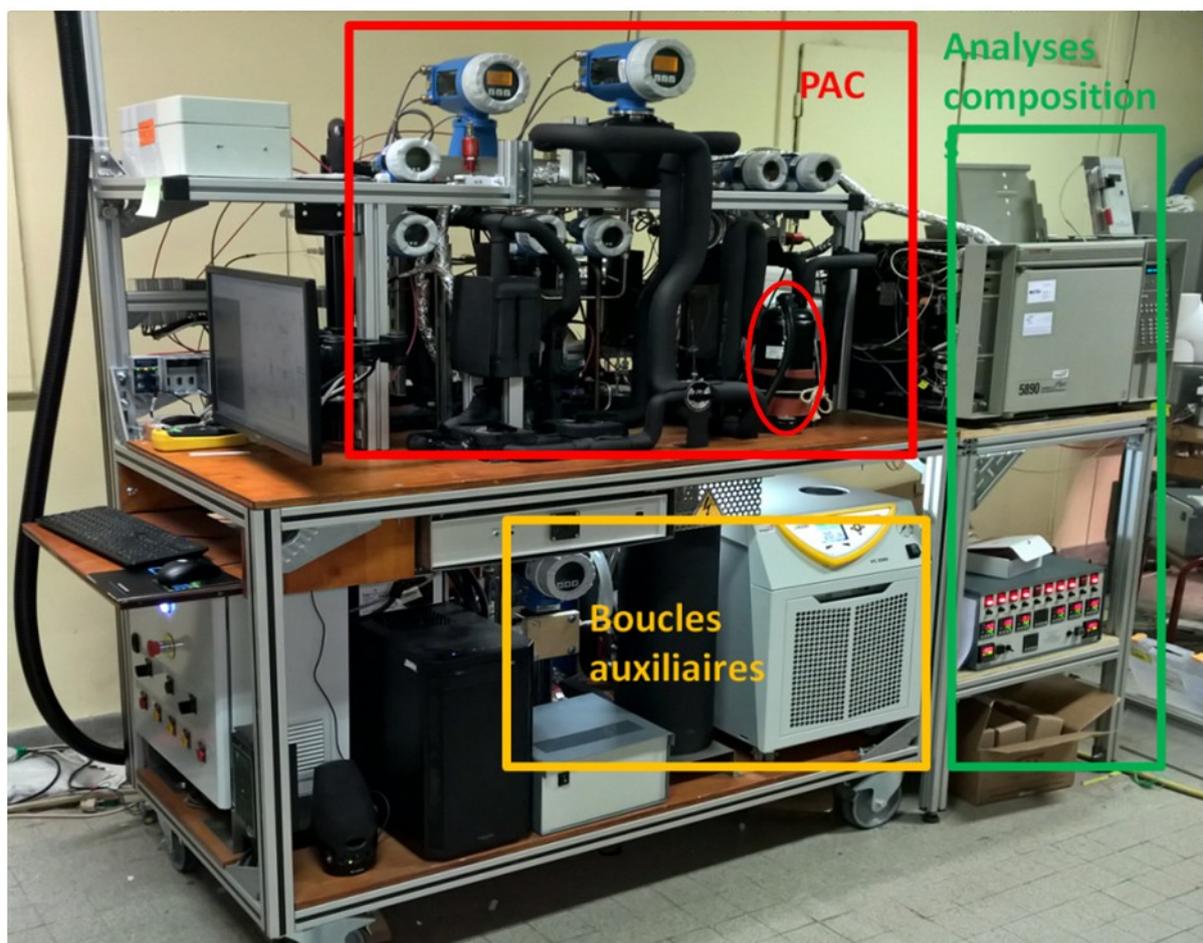


Figure 29: Photo du banc expérimental complet.

Sur la Figure 29 ci-dessus, on retrouve la boucle thermodynamique en partie centrale, où l'on peut distinguer le compresseur entouré en rouge. Les échangeurs sont fixés à l'arrière et les capteurs de pressions et densimètres (afficheurs ronds) en partie haute. En dessous de la pompe à chaleur sont installées les boucles auxiliaires qui fixent les conditions extérieures de fonctionnement de la pompe à chaleur. Sur la partie droite se trouvent les dispositifs d'analyse de composition du fluide frigorigène en circulation dans la boucle thermodynamique. On distingue ici le chromatographe gaz (Hewlett-Packard modèle 5890) en partie haute. Un spectromètre proche infrarouge est placé derrière le chromatographe. Une description plus détaillée du banc et son utilisation pratique est disponible en annexe 7.

3.3 Interface de mesure et de contrôle

Le banc s'utilise à travers une interface graphique LabView (Figure 30), permettant de commander la boucle, et de faire les mesures de performance de la pompe à chaleur.

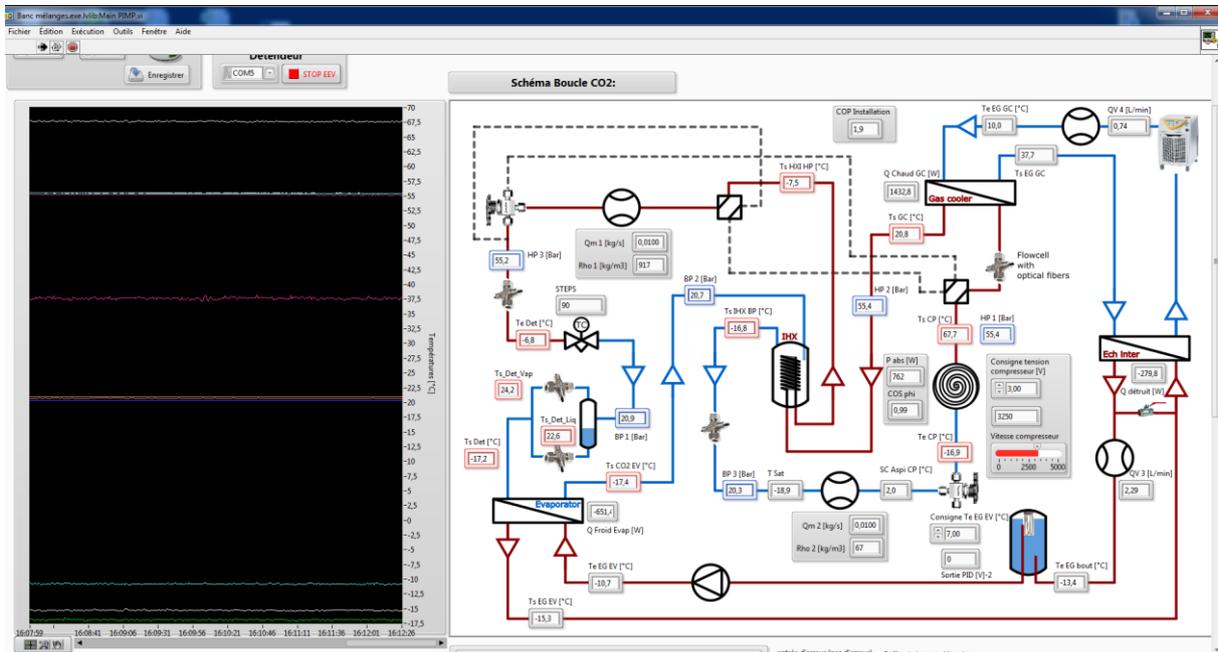


Figure 30: Interface LabView.

La partie droite de l'interface (Figures 30) schématise l'installation et fait apparaître les mesures instantanées des températures, pressions, débits et la puissance électrique du compresseur. Un COP instantané est calculé et affiché pour indication. Il ne fait pas partie des données enregistrées car n'utilise pas une valeur précise du C_p , adapté au régime d'eau. Le COP est déterminé par post-traitement des mesures enregistrées.

Une valeur de surchauffe est affichée à titre indicatif en entrée du compresseur, pour que l'opérateur puisse éviter de laisser du liquide s'introduire dans le compresseur. Elle est valable pour le CO_2 pur. Elle est calculée comme l'écart entre la température du fluide à l'aspiration du compresseur et la température de saturation du CO_2 pour la pression mesurée à cette même position. La température de saturation provient d'un polynôme de régression créé à partir de données issues de REFPROP 9.0 pour le CO_2 pur.

Une zone graphique compose la partie gauche de l'interface (Figure 30). On peut choisir d'y tracer toutes les grandeurs relevées par les capteurs au cours du temps. L'intérêt de cette zone est le suivi du comportement de l'appareil lors des phases transitoires (notamment via l'évolution des pressions de fonctionnement). Elle sert à observer la bonne stabilité du cycle. Ici, c'est la température de refoulement du compresseur qui est la plus lente à se stabiliser. Ainsi, un enregistrement du point de fonctionnement du cycle peut être fait après avoir constaté que la température de sortie du compresseur n'évolue plus dans le temps (les courbes sont alors horizontales et parallèles les unes aux autres).

La commande du banc se fait sur l'interface par les biais suivants :

- Consigne en position du détendeur électronique. Son pilotage est détaillé dans la page suivante.
- Consigne en tension de la vitesse du compresseur. D'après le constructeur, la vitesse du compresseur est proportionnelle à cette consigne. L'électronique de commande et de puissance du compresseur interprète la consigne en tension (0-5 V) comme une vitesse de rotation à atteindre, et s'occupe de la montée en vitesse progressive du compresseur. L'électronique du compresseur comprendrait aussi certaines fonctions de sécurité que nous n'avons jamais déclenchées et dont nous ne savons rien.
- Consigne en température de l'entrée d'eau glycolée à l'évaporateur.

La température d'eau pour l'entrée de l'échangeur haute pression est fixée par la consigne du bain thermostaté, qui possède son électronique de régulation propre. Les débits d'eau sont réglés manuellement, via des robinets (cf annexe 7).

3.4 Pilotage du détendeur

Le détendeur UKV-J14D de Saginomiya (Figure 31) dispose de 480 pas d'ouverture et est dimensionné pour les applications frigorifiques au CO₂ jusqu'à 11,8 kW de puissance frigorifique. Il est composé d'un corps hermétique dont les pièces tournantes sont entraînées par un champ magnétique, généré par le stator placé dessus.



Le moteur doit être alimenté en 12 V continu, sur quatre phases A, B, \bar{A} et \bar{B} . Le passage d'un pas à un autre s'opère tel que présenté sur la Figure 32, par exemple en excitant la phase A, puis AB, puis B et ainsi de suite, chaque changement correspondant au passage d'un pas au suivant.

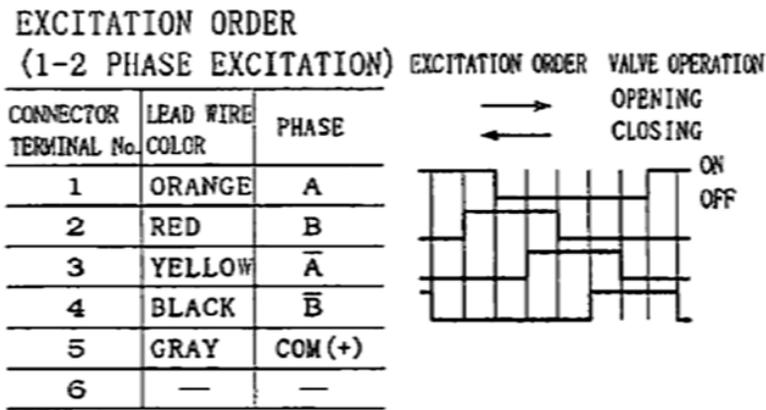


Figure 32: Ordre d'excitation des phases du détendeur pour l'ouverture et la fermeture.

Ce détendeur ne possède pas de capteur de position. Il est donc nécessaire de compter les pas effectués et de garder la position en mémoire. Le comptage des pas s'opère après une phase d'initialisation au démarrage du système, où le détendeur se ferme de 520 pas (supérieur à 480 pour assurer sa fermeture complète) et sa position est alors considérée comme 0.

L'électronique de commande choisie est une carte Arduino UNO version R3, accompagnée de son shield motor. La carte est reliée au PC en USB et est interprétée par LabView comme un périphérique série, avec un port COM. Sur la Figure 33, les quatre fils de gauche correspondent aux quatre phases du moteur du détendeur et les deux fils de droite apportent un surplus d'alimentation en 12 V (l'USB ne peut pas les fournir).

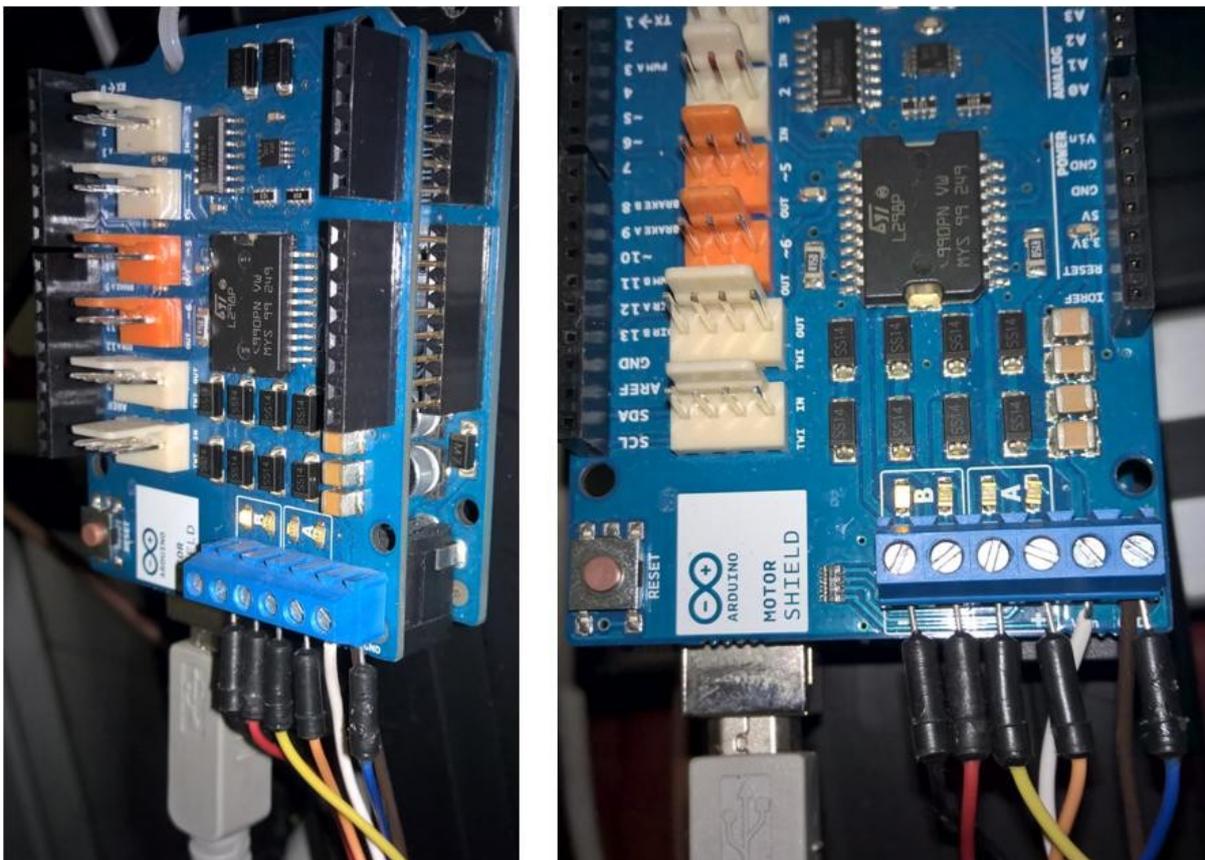


Figure 33: Carte Arduino pour le pilotage du détendeur.

Le contrôle du détendeur est programmé sur cette carte pour qu'elle gère sa position de manière autonome. Le programme intègre aussi une partie communication via USB. L'interface LabView envoie à cette carte la position du détendeur souhaitée. La carte renvoie la position en temps réel du détendeur. Le fait d'implémenter nous-mêmes le code et l'électronique de commande du détendeur nous assure la compréhension de son fonctionnement. En effet, si le détendeur venait à ne pas fonctionner correctement pendant les expérimentations, il pourrait se fermer et mettre en défaut le banc. Les pressostats HP et BP (qui coupent l'alimentation électrique du compresseur) se déclencheraient. En cas de mauvaise opération du détendeur et des pressostats, c'est l'ouverture des soupapes de sécurité qui assure qu'un composant du cycle ne soit pas endommagé. L'ouverture des soupapes dégagerait le fluide frigorigène hors de la boucle.

Le code de la carte Arduino est disponible en annexe 1.

3.5 Modes de fonctionnement

Le banc expérimental sert ici à l'étude des mélanges à base de CO₂ pour des applications de pompe à chaleur. Les mélanges sont caractérisés et comparés dans la machine en régimes stabilisés, mais les phases de fonctionnement transitoires sont néanmoins nécessaires et doivent être effectuées avec rigueur pour éviter toute manipulation qui pourrait l'endommager. La procédure de démarrage de l'installation est disponible en annexe 7.

3.5.1 Régime eau chaude sanitaire

Il s'agit de chauffer de l'eau de 10 à 65 °C. Le débit d'eau chauffée est ajusté manuellement via un robinet, de manière à ce que la température de sortie du refroidisseur de gaz atteigne 65 °C.

Une pression optimale de fonctionnement peut être recherchée, mais des ajustements du débit d'eau chauffée peuvent être nécessaires autant de fois que la température de sortie du refroidisseur de gaz diverge de 65 °C ± 0.5 °C.

3.5.2 Régime chauffage

On opère de la même manière que pour le mode ECS, mais en réglant à 30 °C l'entrée d'eau dans le condenseur/refroidisseur de gaz. Bien que sur une installation réelle le débit d'eau n'est pas toujours piloté, nous choisissons de régler le débit et, dans une moindre mesure, la puissance de la pompe à chaleur pour obtenir de l'eau à 35 °C en sortie de l'échangeur. Ce régime de fonctionnement est celui appliqué pour mesurer le COP des pompes à chaleur air/eau suivant la norme EN 14511.

3.6 Acquisition des mesures

3.6.1 Chaîne de mesure des températures

La qualité des mesures de températures est cruciale pour obtenir une bonne précision sur la mesure des COP, surtout en mode chauffage où l'augmentation de température de l'eau ne vaut que 5 K. En effet, une erreur de seulement 0,1 °C sur la mesure de ce ΔT engendre déjà 2 % d'erreur sur la mesure du COP en chauffage. Pour cette raison, le laboratoire pratique lui-même l'étalonnage de la chaîne d'acquisition des températures, avec une sonde étalon de référence acquise spécialement pour ce projet.

La chaîne de mesure de température sur le banc d'essais est composée des éléments suivants :

- Thermocouples (TC) chemisés de type T classe 1, plongés au centre des tubes de l'installation.
- Centrales d'acquisition : CompactDAQ (National Instruments) avec modules pour thermocouple NI 9214 et borniers de connections isothermes NI TB-9214.

L'étalonnage des thermocouples est fait avec l'ensemble de la chaîne d'acquisition. Les thermocouples ont d'abord été mis en place sur la boucle expérimentale, afin de tester son étanchéité, puis démontés pour être étalonnés avec leur forme finale (olive de sertissage et câbles compensateurs inclus). Ils sont étalonnés alors plongés dans un creuset de cuivre, lui-même plongé dans un bain thermostaté (LAUDA RP 855 C). Les thermocouples sont accompagnés d'une sonde PT 100 de référence, dont nous avons fait le choix et le conditionnement. Le conditionnement a été réalisé sur les conseils du Laboratoire Commun de Métrologie (LCM LNE) du CNAM de St Denis (93). Cette sonde de référence est connectée à un pont de résistance de précision F17 (ASL), utilisé couramment pour les étalonnages de température. La gamme d'étalonnage et les caractéristiques des différents éléments de la chaîne de mesure de température et du dispositif d'étalonnage sont disponibles dans le tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6: Chaîne de mesure et d'étalonnage des températures.

Éléments de la chaîne	Paramètres	Valeurs
Domaine d'étalonnage	Gamme de température	-30 °C à +130 °C (i.e. 243 K à 403 K)
Centrale d'acquisition NI 9214	Sensibilité	0,01 K
	Précision de la mesure de soudure froide	0,25 K
Thermocouples (TC Direct) Référence 12-T-150-118-1,5-2i-3P	Type de thermocouple	T, chemisés
	Classe de thermocouple	1 (i.e. $\pm 0,5$ K sur la gamme -40 +125 °C, ou $\pm 0,4\%$ de T mesurée sur la gamme 125 à 350 °C)
Bain LAUDA RP 855 C	Stabilité en température	$\pm 0,01$ °C
Pont de résistances F17 (ASL)	Résolution	10^{-6} à l'afficheur ; 10^{-8} en sortie numérique
	Résistance de précision interne	99,99277 Ω
	Sensibilité (sur une PT100) à 0°C	0,00025 K
Sonde étalon PT100 : PT-102-14H calibrée (Lake Shore)	Répétabilité sonde PT 100	$\pm 0,005$ K à 77 K (après chocs thermiques répétés de 305 à 77 K, conduits par le fournisseur)
	Précision de 90 à 280 K	RMS error = 0.39 mK Max error = 0.86 mK
	Précision de 280 à 500 K	RMS error = 9.30 mK Max error = 30.6 mK

La sonde de référence a été assemblée avec quatre fils, telle que présentée en Figure 34. En effet, un fil sur chaque patte sert à imposer un courant électrique dans la sonde et l'autre paire est utilisée pour la mesure de tension aux bornes de la sonde. Le fait d'imposer le courant dans la sonde permet de s'affranchir de la résistance des fils lors de la mesure de tension aux bornes de la sonde, car il n'y a pas de courant dans la paire de fils servant à mesurer la tension.

Assemblage et conditionnement de la sonde étalon de température :

La sonde à résistance de platine PT 100 mesure 1,5 cm de long et possède deux pattes de connexion. Deux fils vernis sont soudés à chaque patte de la sonde. Ces fils sont torsadés afin de ne pas faire office d'antennes et ainsi limiter le bruit généré par les champs électromagnétiques environnants lors de la mesure.

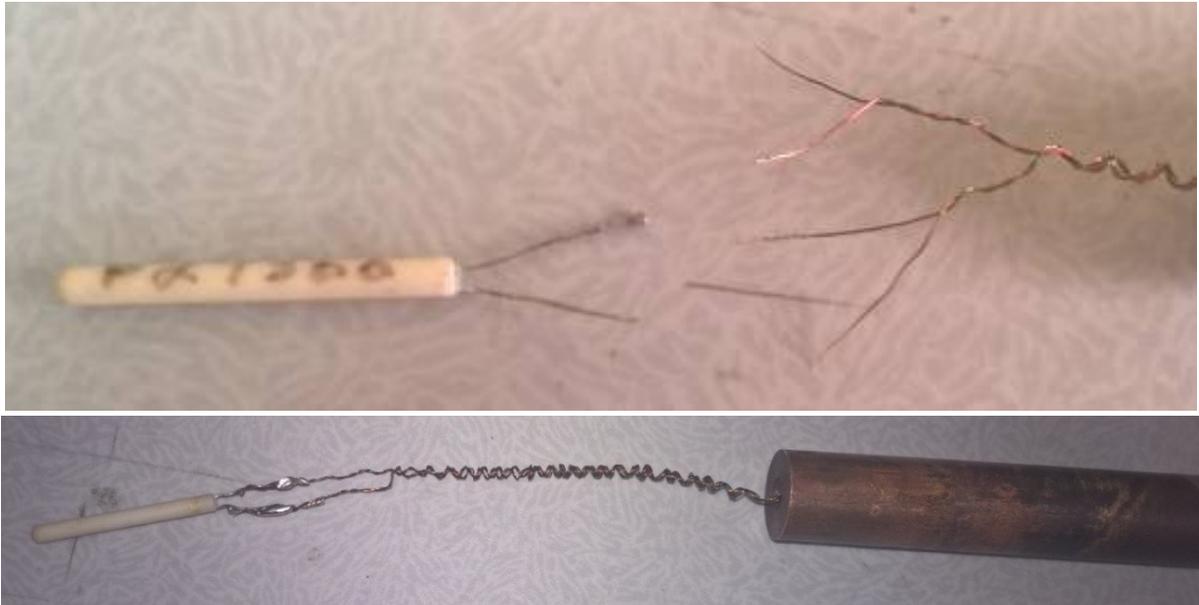


Figure 34: Installation des fils de la sonde PT 100 de référence.

La sonde est insérée dans un cylindre de cuivre pour la protéger des chocs et limiter les gradients de température. L'intérieur du cylindre a été balayé à l'azote pour supprimer l'humidité et rempli de pâte thermique (Apiezon N). Sur une extrémité du cylindre est brasé un fin tube d'inox pour protéger les câbles de la sonde et permettre sa manipulation (Figure 35). Un connecteur électrique est installé. L'autre extrémité est fermée à l'aide d'une vis et d'un joint téflon. Le corps métallique et la tige de la sonde sont mis à la terre.



Figure 35: Sonde étalon de température assemblée.

3.6.2 Autres capteurs

Les pressions, débits et densités sont mesurés par des dispositifs de la marque Endress Hauser. Leurs références et caractéristiques sont détaillées dans le tableau 7, et leur positionnement sur la Figure 36.

Tableau 7: Autres capteurs.

Capteurs	Type / fournisseur	Précision
Pression	Cerabar M / Endress Hauser	0,04% de la mesure sur la plage 0,96 – 137,7 bar. 0,03% de la mesure sur la plage 0,96 – 78,4 bar.
Débitmètres massiques et densimètres	Promag 83 / Endress Hauser	0,15% de la mesure sur la plage 4 – 400 kg/h (avec tube 3/8"). 0,1% de la mesure sur la plage 4 – 90 kg/h (avec tube 1/8").
Débitmètres magnétiques	Promag 10H08 / Endress Hauser	0,5% de la mesure sur la plage 0,5 à 30 l/min.
Wattmètre	μTAC300 / Sfere	Classe 0.5, ie 0,5% de la mesure sur la plage de puissance 500 à 1500 W.

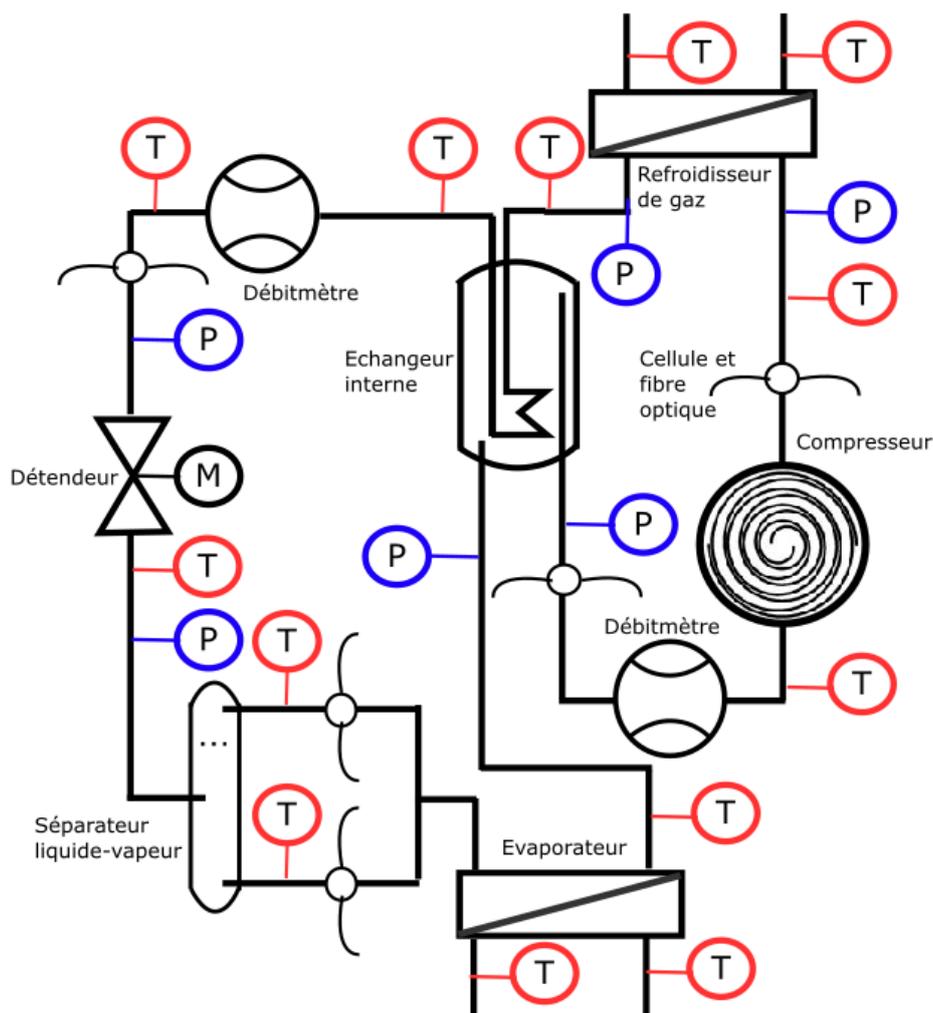


Figure 36: Positions des capteurs.

Il y a six capteurs de pression pour le fluide frigorigène, trois en haute pression (HP) et trois en basse pression (BP), positionnés entre les composants du cycle. Un débitmètre massique/densimètre à effet Coriolis est placé en HP et un autre en BP. Leur position dans le circuit de la pompe à chaleur peut être modifiée via un jeu de vannes.

En annexe 2 sont disponibles les noms, emplacements, branchements et voies d'acquisition des capteurs.

3.6.3 Traitement des données

Les voies d'acquisitions sont relevées à la fréquence de 10 Hz. L'enregistrement se fait dans un fichier de tableur Excel, à raison d'une valeur par seconde. Cette valeur est elle-même la moyenne des 10 valeurs prises par le capteur durant la seconde qui vient de s'écouler.

L'enregistrement d'un point de COP se fait en régime stabilisé, durant environ 20 minutes. Pour chaque seconde (ou ligne du tableau), on détermine la masse volumique de l'eau à l'entrée de l'échangeur haute pression (à l'aide de REFPROP 9.0 à partir de la température), la puissance (chaleur) apportée par la PAC et son COP instantané (Figure 37). Le COP annoncé pour un réglage donné de la machine est une moyenne des COP instantanés sur la période de stabilité enregistrée. Un écart type du COP est également calculé pour vérifier sa bonne stabilité. Il ne doit pas dépasser l'incertitude de mesure.

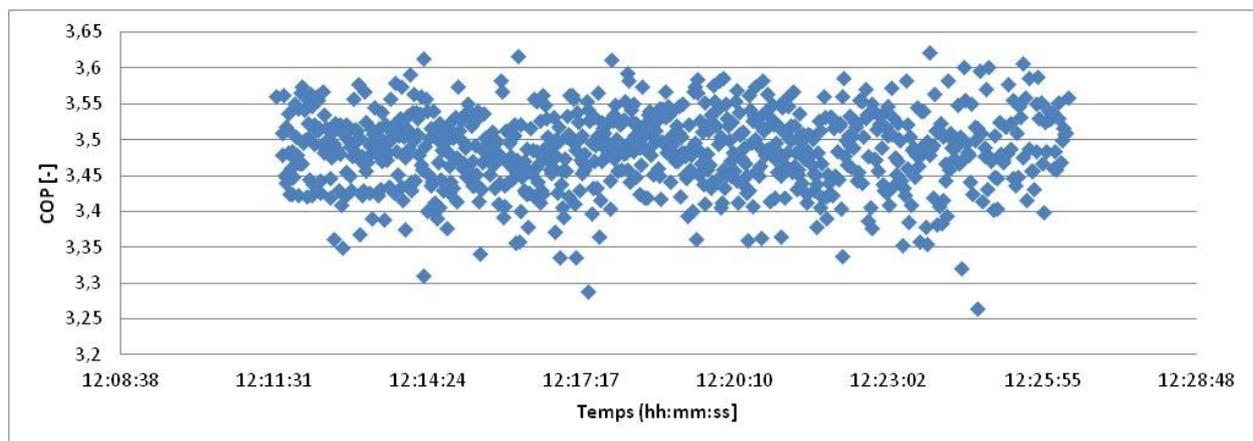


Figure 37: Mesure typique du COP en régime ECS stabilisé. COP moyen = 3,48. Ecart type = 0,053 (ie 1,5 %).

Lorsque l'écart type des données d'entrée mesurées est dans la gamme d'incertitude des capteurs, on peut considérer que la performance moyenne de la boucle, calculée sur cette période de fonctionnement stabilisé, est valable. Il en est de même pour les analyses énergétiques et exergetiques pratiquées sur ces mesures moyennées.

3.6.4 Calculs d'incertitudes sur la mesure des COP

Les COP sont calculés à partir des mesures de puissance thermique et électriques.

$$COP = \frac{\dot{m}_{eau} * C_{p_{eau}} * \Delta T_{eau}}{P_{abs}}$$

L'incertitude relative sur les mesures de COP est la somme des incertitudes relatives de chacune des grandeurs de la formule ci-dessus.

$$\frac{\Delta COP}{COP} = \frac{\Delta \dot{m}_{eau}}{\dot{m}_{eau}} + \frac{\Delta C_{p_{eau}}}{C_{p_{eau}}} + \frac{\Delta \Delta T_{eau}}{\Delta T_{eau}} + \frac{\Delta P_{abs}}{P_{abs}}$$

Les précisions considérées sont celles figurant sur les documentations techniques des capteurs. Les seuls capteurs ayant subi un étalonnage au laboratoire sont les thermocouples. L'étalonnage en température est fait en utilisant toute la chaîne d'acquisition des températures. Ainsi, sont pris en compte pour la précision des thermocouples :

- L'erreur maximale de la sonde étalon de température.
- La répétabilité de la sonde étalon.
- La sensibilité de la centrale d'acquisition des températures.

Le débit massique de l'eau n'est pas mesuré directement, mais il est déterminé via la mesure du débit volumique d'eau et le calcul de sa masse volumique ρ . Le débitmètre étant situé à l'entrée de l'échangeur, on retiendra la valeur de la masse volumique correspondant à la température d'entrée.

Le C_p de l'eau est calculé comme la moyenne des valeurs sur la gamme de température que l'eau traverse dans l'échangeur, en comptant une valeur par degré, dans REFPROP 9.0. Pour le calcul de la puissance reçue par l'eau, utiliser la moyenne des valeurs prises pour chaque degré du domaine de température traversé revient à faire une intégrale discrétisée de la fonction $C_p(T)$ avec des pas de température de 1 K :

$$\int C_p(T) \cdot dt = C_p(\text{moyen}) \cdot \Delta T$$

Pour le régime chauffage :

- $C_p = 4,183 \text{ kJ/kg.K}$ (moyenne du C_p entre 30 et 35 °C).
- $\rho (10 \text{ °C}) = 999,65 \text{ kg/m}^3$.

Pour le régime ECS :

- $C_p = 4,180 \text{ kJ/kg.K}$ (moyenne du C_p entre 10 et 65 °C).
- $\rho (30 \text{ °C}) = 995,61 \text{ kg/m}^3$.

Tableau 8: Incertitudes sur la détermination des COP.

Sources d'incertitudes		Valeurs absolues	Pourcentages de la mesure (incertitude relative)
Précision du Wattmètre			0,50%
Cp : Capacité calorifique de l'eau [kJ/kg.K]			0,1%
ρ : Masse volumique de l'eau à 10 et 30 °C [kg/m ³]		1	0,1%
Erreur maximale de la sonde étalon de Température [K]		0,0306	
Répétabilité de la sonde étalon de Température [K]		0,005	
Sensibilité de la centrale d'acquisition [K]		0,01	
Incertitude totale (somme) en température pour chaque thermocouple [K]		0,0456	
Chauffage (30-35)	Précision de la mesure de débit volumique d'eau		0,50%
	Précision du Delta T	0,0912	1,824%
	Incertitude totale sur le COP		3,024%
ECS (10-65)	Précision de la mesure de débit volumique d'eau		0,50%
	Précision du Delta T	0,0912	0,166%
	Incertitude totale sur le COP		1,366%

$$\frac{\Delta COP}{COP} = \frac{\Delta Q_{v_{eau}}}{Q_{v_{eau}}} + \frac{\Delta \rho_{eau}}{\rho_{eau}} + \frac{\Delta C_{p_{eau}}}{C_{p_{eau}}} + \frac{\Delta \Delta T_{eau}}{\Delta T_{eau}} + \frac{\Delta P_{abs}}{P_{abs}}$$

$$\frac{\Delta COP}{COP} (Chauffage) = 0,5 + 0,1 + 0,1 + 1,824 + 0,5 = 3,024 \%$$

$$\frac{\Delta COP}{COP} (ECS) = 0,5 + 0,1 + 0,1 + 0,166 + 0,5 = 1,366 \%$$

Pour cette étude, l'incertitude retenue du COP pour le mode chauffage est de 3,0 % et de 1,4 % pour le mode ECS.

Conclusion chapitre 3

Ce chapitre a abordé la constitution du banc expérimental, composé de la pompe à chaleur et de ses sources chaude et froide. Celle-ci a été dimensionnée pour fournir de l'eau chaude pour les deux applications énergétiques majeures de l'habitat et a été instrumentée de manière à permettre l'analyse de son fonctionnement pour :

- La production d'eau de chauffage, où l'eau est chauffée de 30 à 35 °C.
- La production d'eau chaude sanitaire, où l'eau est chauffée de 10 à 65 °C.

Une fois le banc assemblé, l'interface de pilotage et de mesure sous LabView a été mise en place. Le pilotage du détendeur électronique a été réalisé via de l'électronique open source (Arduino) et codé lors de ce projet.

Une attention toute particulière a été portée à l'étalonnage des thermocouples et de la chaîne d'acquisition des températures, car c'est la première source d'incertitudes sur la mesure des COP dans les conditions de fonctionnement choisies ici. L'ensemble de la chaîne d'acquisition des températures a été étalonné à l'aide d'une nouvelle sonde de référence. La précision globale sur la détermination des COP en mode chauffage et ECS est respectivement 3,0 % et 1,4 %.

Le prochain chapitre concerne la caractérisation du banc au CO₂ pur. Cette caractérisation a été faite en même temps que la mise au point du banc et que la validation du pilotage de ses éléments.

4

CARACTERISATION DU BANC AU CO₂ PUR

4 Caractérisation du banc au CO₂ pur

Le banc étant prêt à fonctionner, sa caractérisation comme pompe à chaleur au CO₂ pur peut être faite. Il s'agit de vérifier le bon fonctionnement de la machine et de l'acquisition, puis d'établir des régimes de fonctionnement qui serviront de référence pour comparaison avec le cas des mélanges. L'effet de la charge de fluide frigorigène est appréhendé ici. Ensuite, la recherche des hautes pressions optimales et des COP maximaux pour les régimes de chauffage et de production d'ECS est présentée. Les régimes de fonctionnement seront ensuite analysés selon différents points de vue qui seront précisés plus loin.

Le mode opératoire pour le chargement de la boucle expérimentale est similaire à celui appliqué de manière classique et habituelle dans le domaine de la réfrigération :

- La boucle est placée sous vide grâce à une pompe à vide.
- Une bouteille de CO₂ (sans tube plongeur pour injecter en gaz) est raccordée à la boucle à l'entrée de l'évaporateur. La bouteille est placée sur une balance pour mesurer la quantité de fluide introduite.
- Le détendeur de la bouteille et son flexible sont mis sous vide, puis remplis de CO₂, jusqu'à la vanne de charge de la boucle.
- La balance est tarée.
- On ouvre la vanne de chargement jusqu'à ce que la balance indique la masse que l'on souhaite charger dans la boucle. La mesure est approximative, car l'afficheur de la balance est à 10 g près. Pour finir, la vanne de chargement est refermée, la bouteille de CO₂ fermée à son tour puis déconnectée.

4.1 Impact de la charge sur les régimes de fonctionnement

La charge de fluide frigorigène a plusieurs impacts sur le fonctionnement de la pompe à chaleur. Le principal impact est le domaine de fonctionnement de la pompe à chaleur. Selon son niveau de charge, elle pourra plus ou moins monter en pression et donc atteindre certains niveaux de températures. Dans notre cas, la charge doit être suffisante pour permettre la recherche de la haute pression (HP) optimale (cf partie 1.5.1) pour les deux régimes de fonctionnement de l'étude.

Si la charge est trop faible, la HP ne pourra pas être suffisamment élevée pour obtenir les régimes de température d'eau souhaités. Si la charge est trop importante, il se peut que la HP optimale du régime chauffage ne soit pas atteignable sans voir disparaître la surchauffe du CO₂ en aspiration du compresseur. C'est illustré sur la Figure 38, où sont représentés l'évolution du COP en fonction du niveau de haute pression, pour les deux régimes de fonctionnement (ECS et CH) et pour 3 charges de CO₂ différentes. Avec une charge de 900 g de CO₂ (en rouge), le régime d'eau chaude sanitaire (ECS) semble pouvoir être exploré, avec l'apparition d'un maximum du COP. Par contre, pour le régime de chauffage, seules de très hautes pressions peuvent être atteintes. Avec la diminution de la HP, le COP augmente mais nous ne pouvons réduire davantage le niveau de HP sans risquer d'aspirer du liquide au compresseur (surchauffe nulle). Ainsi cette charge ne permet pas de rechercher le COP optimal en régime chauffage. Il y a trop de liquide en basse pression du cycle, donc trop de fluide dans la machine.

Avec une faible charge de CO₂, comme par exemple 650 g sur la Figure 38, nous ne sommes plus limités par une surchauffe nulle en aspiration du compresseur, mais par une surchauffe trop

importante. L'évaporateur n'est plus suffisamment alimenté en liquide, il perd de sa puissance avec l'augmentation de la HP (fermeture du détendeur). Dès lors, la puissance de la PAC et son COP s'écroulent. Des essais en régime ECS ne sont même pas possibles puisque la HP ne peut pas monter suffisamment haut pour fournir de l'eau à 65 °C.

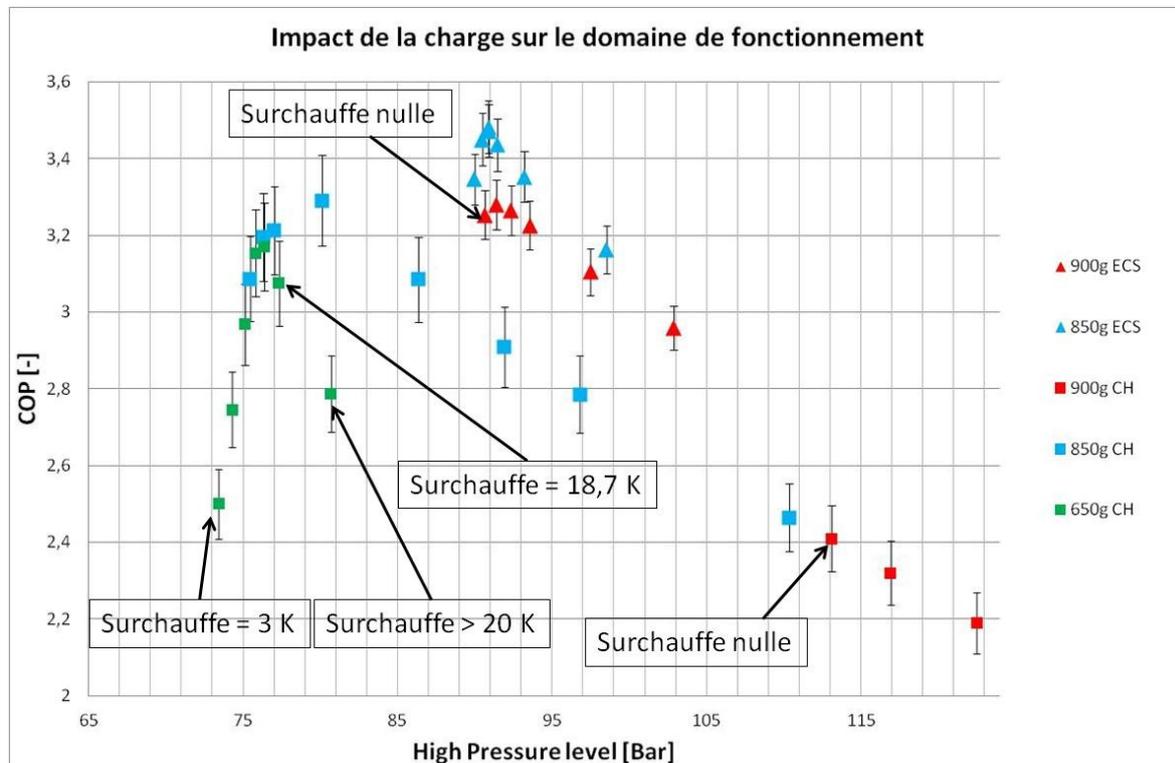


Figure 38: Impact de la charge en fluide sur le domaine de fonctionnement.

Avec une charge en CO₂ de 850 g, l'exploration des hautes pressions pour les deux régimes de l'étude est possible, car on trouve une HP optimale pour chaque régime.

L'autre impact de la charge sur le fonctionnement de la pompe à chaleur est le niveau de surchauffe à l'aspiration du compresseur lors du fonctionnement à la HP optimale. Le COP à la HP optimale peut être maximisé en ayant une surchauffe la plus faible possible sans risquer d'endommager le compresseur (par aspiration de liquide). Mais l'influence de la surchauffe sur la valeur du COP maximal est relativement faible devant l'influence des autres paramètres de fonctionnement (X. P. Zhang et al. 2013). Il est d'usage de conserver au moins 5 K de surchauffe pour la sécurité du compresseur.

Ainsi, si la HP optimale est principalement fonction des conditions extérieures de la PAC, nous avons deux HP optimales (car deux régimes de fonctionnement, avec des températures extérieures différentes) pour cette boucle expérimentale au CO₂ pur.

4.2 Détermination des hautes pressions optimales

Les HP optimales ont été recherchées par balayage de la haute pression, pour différentes charges et deux configurations de la pompe à chaleur. Lors de cette phase de travail, la boucle de la pompe à chaleur a été modifiée. Une bouteille séparatrice et un voyant de liquide ont été ajoutés en sortie du détendeur pour permettre l'analyse des phases liquide et vapeur dans l'étude des mélanges. Cette opération a augmenté de manière significative le volume interne de la pompe à chaleur et donc le niveau de charge nécessaire pour qu'elle opère dans les deux régimes de l'étude. Néanmoins, l'addition d'un volume avant l'évaporateur a un effet de réduction de la sensibilité de la pompe à chaleur à la charge, car le niveau de liquide peut y varier en fonction des conditions de fonctionnement de la pompe à chaleur (Carvalho, Melo, and Pereira 2016). Une bouteille, ou volume en sortie de détendeur, peut ainsi agir comme un tampon.

Une recherche de la haute pression optimale est effectuée en mesurant le COP pour des niveaux de haute pression différents, grâce à l'ouverture plus ou moins grande du détendeur. On obtient alors le graphe tel que présenté en Figure 39 en régime de production d'eau chaude sanitaire (ECS), et en Figure 40 pour le mode chauffage (CH). On peut y distinguer la variation du COP de la machine complète.

$$COP\ machine = \frac{\dot{m}_{eau} * C_{p_{eau}} * \Delta T_{eau}}{P_{abs}}$$

Où P_{abs} est la puissance électrique consommée par le compresseur (y compris électronique de commande).

Et le COP du cycle thermodynamique.

$$COP\ cycle = \frac{\Delta h_{refroidisseur\ de\ gaz}}{\Delta h_{compresseur}}$$

Les données complètes de ces points de mesure sont disponibles en annexe 3.1.

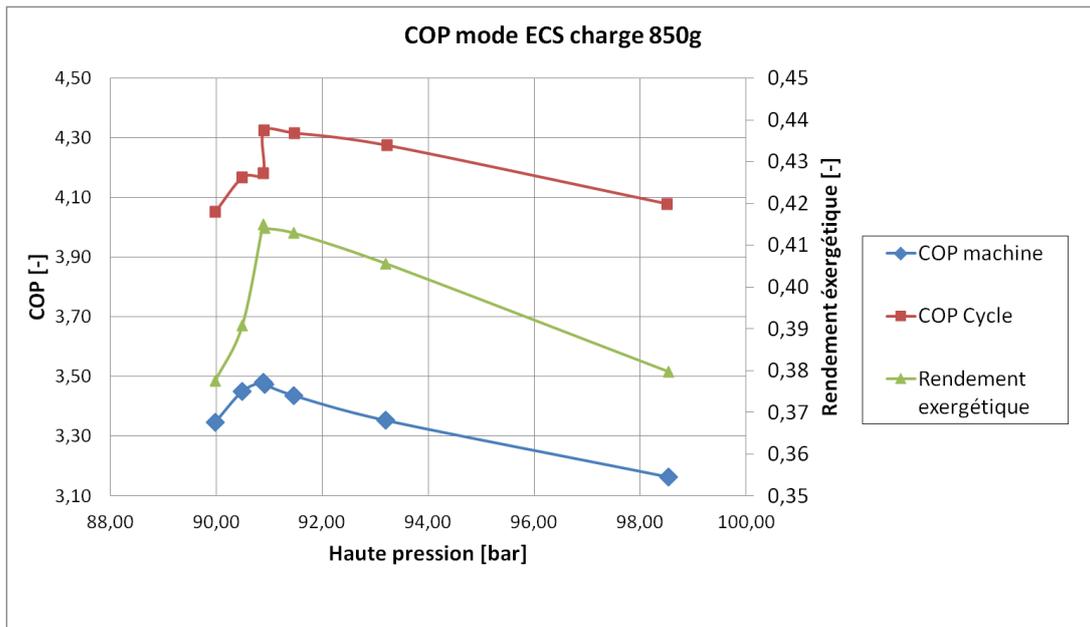


Figure 39: Evolution du COP avec la variation de la HP. CO₂ pur, charge 850 g en régime ECS.

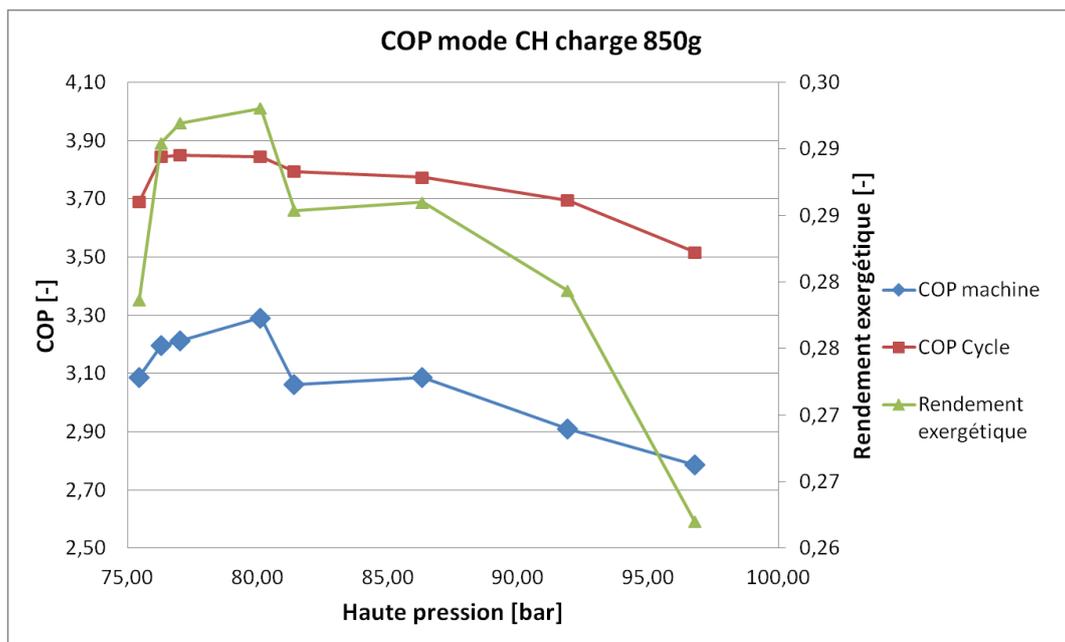


Figure 40: Evolution du COP avec la variation de la HP. CO₂ pur, charge 850 g en régime CH.

Pour le régime ECS de la Figure 39, un maximum du COP est observé à la HP optimale de 91 bar. La HP optimale associée au régime d'eau de chauffage (Figure 40) est moins nettement visible, et semble se situer entre 75 et 80 bar. L'évolution du cycle thermodynamique lors de la recherche de la HP optimale est observable sur les diagrammes enthalpiques ci-dessous (Figures 41 et 42). La pression en ordonnée est sur une échelle logarithmique. Le cycle avec la meilleure performance mesurée est le cycle vert en trait plein.

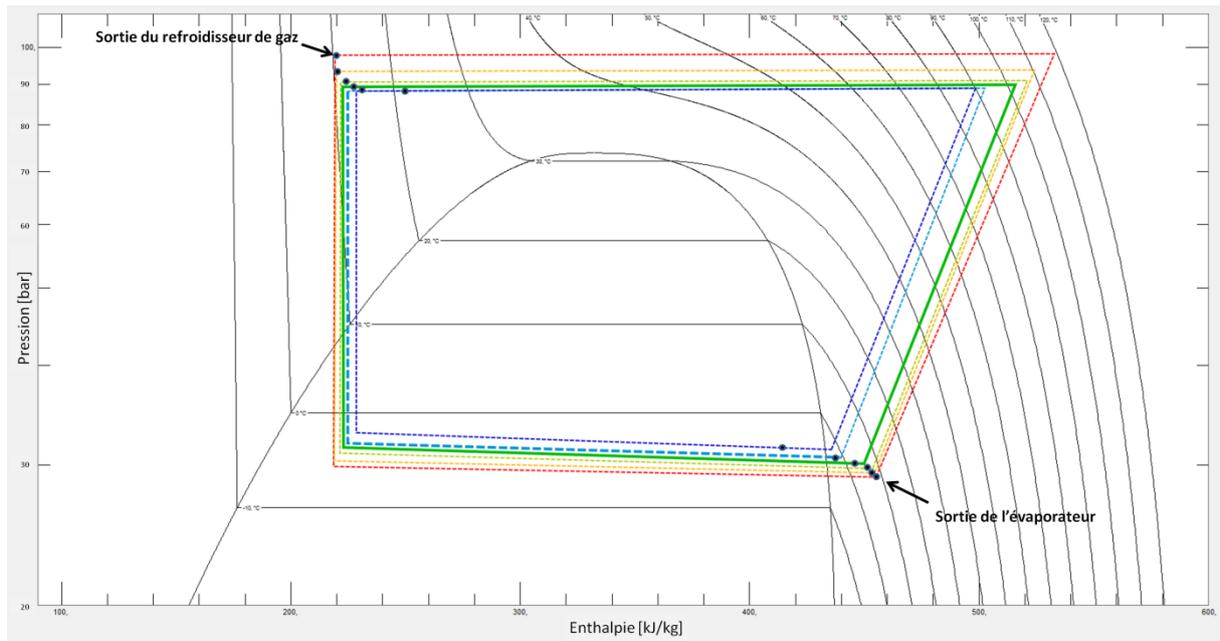


Figure 41: Cycles sur diagramme $\log(P)h$ pour le régime ECS, charge 850 g.

Les pertes de charge en HP sont de l'ordre de 0,4 bar et de 1 à 1,5 bar en BP. Nous avons volontairement réduit au minimum les longueurs de tubes en HP, au risque de devoir les rallonger en BP, afin de limiter autant que possible les pertes de charge côté HP, car leur impact sur la performance du cycle est plus important qu'en BP (augmentation de la HP optimale par exemple).

Sur la Figure 41, on remarque le faible intérêt de l'échangeur interne. Ce dernier n'échange que peu d'énergie dans la mesure où la vapeur en sortie d'évaporateur est à une température tout juste négative, quand la température du fluide coté haute pression est à environ 10 °C. 10 à 12 K de différence de température dans un échangeur où circule de la vapeur (faible coefficient d'échange) ne suffisent pas à créer un échange thermique important ici. Par contre, pour le cycle bleu foncé de la Figure 41, où du liquide est introduit dans l'échangeur interne, l'échange atteint 650 W environ. Le fluide du coté haute pression de l'échangeur circule dans un serpentin qui lui-même baigne dans le liquide en ébullition de la bouteille constituant la partie basse pression de l'échangeur interne. Cet échangeur a ici un effet protecteur du compresseur, lui évitant d'aspirer du liquide.

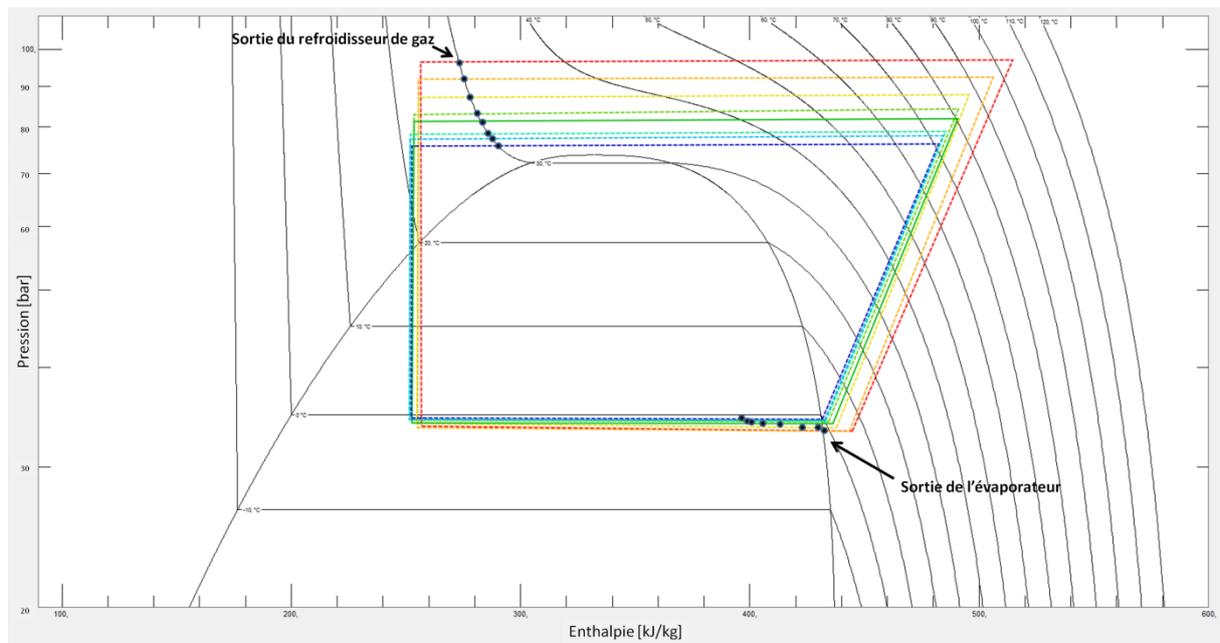


Figure 42: Cycles sur diagramme $\log(P)h$ pour le régime CH, charge 850 g.

Pour le régime chauffage (Figure 42), on peut remarquer qu'avec la réduction de la HP via l'ouverture du détendeur, la surchauffe à l'aspiration du compresseur est très faible, et l'évaporation dans l'évaporateur n'est pas complète : La sortie de l'évaporateur (points noirs sur la Figure 42, dont la position est estimée par bilan thermique sur l'évaporateur) est quasiment toujours dans le domaine diphasique. C'est l'échangeur interne (et bouteille anti coup de liquide) qui permet de terminer l'évaporation du fluide frigorigène. On peut voir que plus la HP est faible, plus la variation d'enthalpie entre la sortie du refroidisseur de gaz et l'entrée du détendeur est grande, donc plus l'énergie échangée à l'échangeur interne est conséquente. C'est lié au fait qu'avec l'ouverture du détendeur, il y a de plus en plus de liquide dans la partie basse pression de l'échangeur interne. Le liquide échange beaucoup mieux avec la partie haute pression de l'échangeur interne que la vapeur. L'intérêt de l'échangeur interne en pompe à chaleur est assez limité pour ce qui est des performances. En effet, l'énergie qu'il extrait de la partie haute pression doit être récupérée ensuite lors de l'évaporation du fluide frigorigène avant compression. Autrement dit, l'échangeur interne permet d'augmenter significativement la puissance frigorifique du cycle thermodynamique. C'est d'un grand intérêt pour les applications de réfrigération. Dans notre cas d'une application de pompe à chaleur, nous n'effectuons pas d'évaporation complète dans l'évaporateur, afin de ne pas avoir une surchauffe trop importante à l'aspiration du compresseur, car celle-ci ne ferait qu'augmenter la température de sortie du compresseur, déjà suffisamment élevée pour nos applications. L'échangeur interne a essentiellement ici l'avantage de limiter les risques d'aspiration de liquide au compresseur en cas de présence de liquide à la sortie de l'évaporateur. Pour rappel, le détendeur servant à réguler le niveau de haute pression du cycle, il ne peut être utilisé pour réguler la surchauffe en sortie de l'évaporateur.

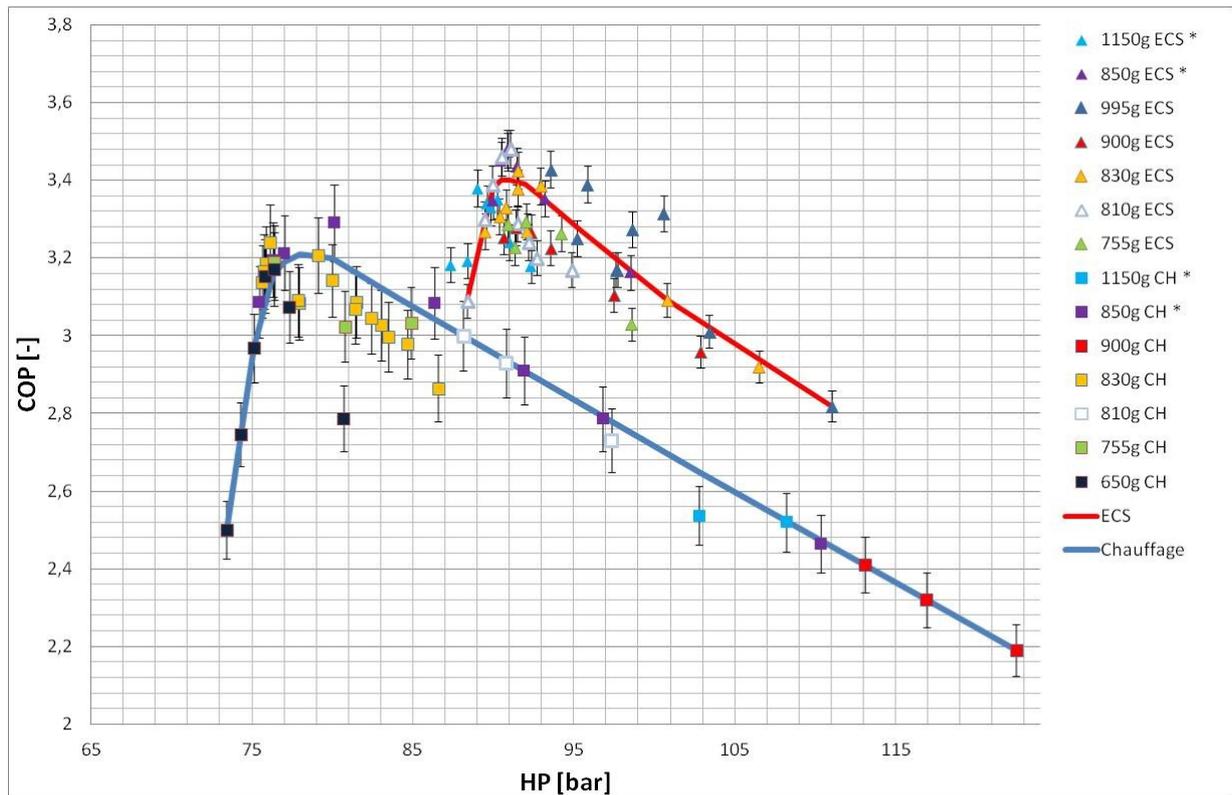


Figure 43: Points de mesure des cycles au CO₂ pur (*avec bouteille séparatrice et voyant ajoutés).

Huit charges différentes ont été testées. Certaines, trop faibles ou trop élevées, n'ont pas permis d'atteindre les deux modes de fonctionnement (CH et ECS). Sur la Figure 43 sont placés tous les points de mesure relevés. On peut observer une certaine dispersion des résultats due à des comportements légèrement différents selon la charge. La charge influe indirectement sur la surchauffe en entrée de compresseur, puisque cette dernière n'est pas contrôlée. En revanche, il semble que la valeur de la haute pression optimale ainsi que celle du COP maximal soient indépendants de la charge pour chacun des deux régimes étudiés. Afin de synthétiser les résultats, et de les rendre plus lisibles en vue de la comparaison avec le cas des mélanges, nous avons tracé une courbe moyenne de référence (en trait plein sur la Figure 43).

La dispersion des valeurs de COP peut, en partie, s'expliquer par une surprenante variation des valeurs du rendement effectif du compresseur (étudiée au paragraphe 4.3), par les variations de charge en fluide frigorigène, par la légère variation des régimes de fonctionnement (température de sortie d'eau de l'échangeur haute pression variable à $\pm 0,5$ K) et la modification de la boucle lors de l'ajout de la bouteille séparatrice.

En observant l'ensemble des points de mesure présentés en Figure 43, on peut raisonnablement avancer que le COP maximal pour le chauffage est de $3,2 \pm 0,1$ avec une HP optimale entre 77 et 80 bar. Le COP maximal en ECS est de $3,45 \pm 0,05$ pour une HP optimale de 91 bar.

La HP optimale du régime chauffage déterminée via la corrélation présentée précédemment (Liao, Zhao, and Jakobsen 2000) était de 74 bar. La HP optimale semble ici sous-estimée par la corrélation, qui avait été déterminée via simulation du cycle pour des applications de climatisation automobile. L'erreur est ici de l'ordre de 5 %, ce qui est tout à fait raisonnable. Néanmoins, à la vue des évolutions du COP en fonction de la haute pression, on se rend bien compte qu'une erreur de

régulation de la haute pression du cycle de quelques bar seulement en dessous de la HP optimale a des conséquences catastrophiques sur la puissance utile du cycle, donc sur le COP. Si notre banc expérimental devait réguler sa haute pression selon cette corrélation, le cycle ne pourrait sûrement pas respecter les températures d'eau du régime de chauffage. D'une manière générale, les corrélations de la HP optimales sont essentiellement valables sur les machines sur lesquelles elles ont été déterminées, et pour certaines conditions de fonctionnement. Ces corrélations sont difficilement transposables.

4.3 Rendements du compresseur

Pour l'étude expérimentale des performances relatives au fluide frigorigène, il convient d'être conscient des biais impliqués par l'utilisation de composants dont l'efficacité n'est pas la même suivant les conditions dans lesquelles on les utilise. C'est le cas du compresseur, élément complexe et dont les propriétés du fluide (niveaux de pression, viscosités, densités...) changent la performance lors de la compression.

Le compresseur peut être caractérisé au regard de son rendement effectif η_{Eff} (Figure 44) et de son rendement isentropique η_{is} (Figure 45). Le rendement effectif montre le rapport entre un travail de compression idéal et l'énergie électrique consommée par le compresseur :

$$\eta_{Eff} = \dot{m}_{CO_2} \frac{h_{refoulement\ isentropique} - h_{aspiration}}{P_{abs}(compresseur)}$$

Les enthalpies sont calculées à l'aide de REFPROP 9.0 à partir des pressions et températures mesurées sur le cycle lors des essais de la pompe à chaleur au CO₂ pur.

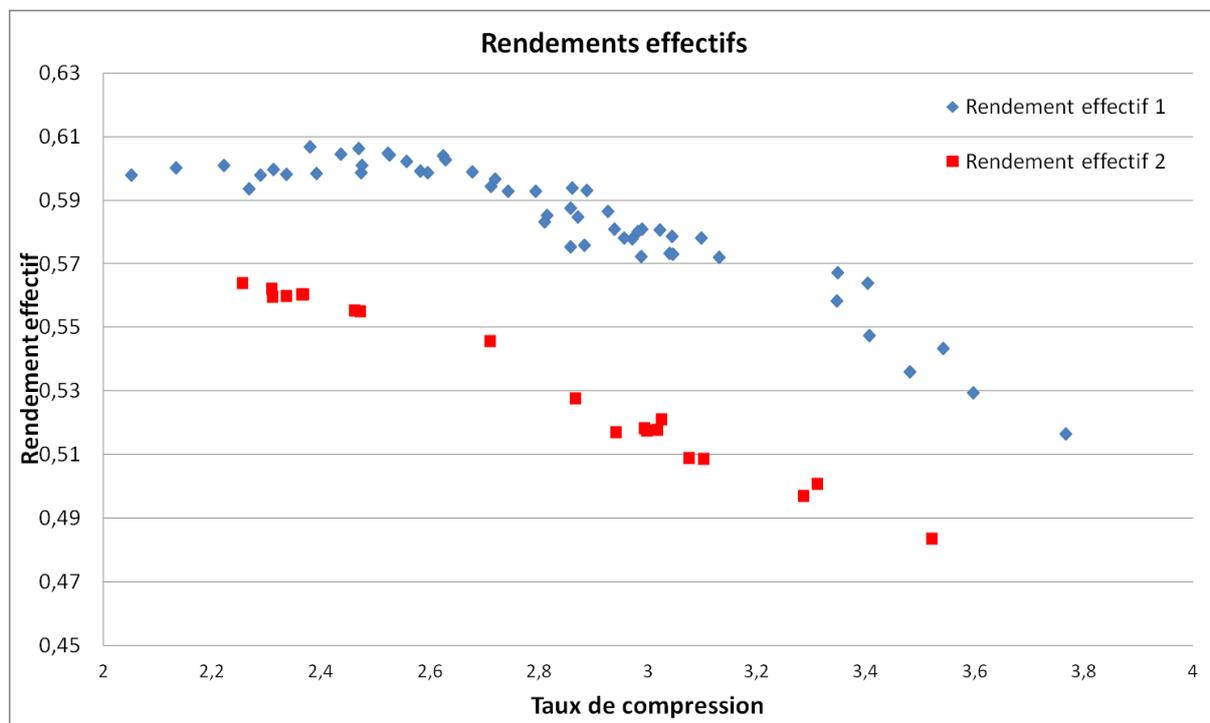


Figure 44: Rendements effectifs du compresseur.

Sur la Figure 44, le rendement effectif est tracé en fonction du taux de compression. Les points de mesure effectués se répartissent très nettement en deux groupes. Pour le premier groupe (en bleu

sur la figure) les rendements sont sensiblement meilleurs que pour le deuxième groupe (en rouge). Le rendement effectif du compresseur a tendance à augmenter lorsque le taux de compression diminue. On aura donc intérêt à réduire le taux de compression du cycle si l'on souhaite bénéficier d'un meilleur rendement effectif du compresseur.

Le rendement isentropique rend compte de l'écart entre une compression idéale (isentropique) et la compression réelle (avec création d'entropie) :

$$\eta_{is} = \frac{h_{\text{refoulement isentropique}} - h_{\text{aspiration}}}{h_{\text{refoulement réel}} - h_{\text{aspiration}}}$$

La compression ne peut pas raisonnablement être supposée adiabatique ici. En effet, il faut remarquer que ce compresseur « scroll » est très chaud lors de son fonctionnement. Ce compresseur utilise la sortie du mécanisme de compression pour pressuriser son carter et contraindre les deux parties du « scroll » à rester l'une contre l'autre. C'est la pression qui s'exerce autour de ce mécanisme qui le tient en place. Ce compresseur utilise aussi les gaz chauds comprimés pour refroidir son moteur. Ainsi, la température de surface du compresseur est, en général, proche de la température mesurée sur le fluide en sortie du compresseur (typiquement entre 70 °C et 120 °C).

Nous avons donc pris en compte que le compresseur dégage une part non négligeable de chaleur dans la salle d'essais. Ne pouvant mesurer précisément ce dégagement de chaleur, nous l'estimons de la façon suivante :

$$\text{Perte thermique compresseur} = U * S * (T_{\text{sortie compresseur}} - T_{\text{air}})$$

Avec U un coefficient d'échange moyen de 11 W/m².K, S la surface estimée du compresseur d'environ 0,12 m² et la température de l'air choisie constante à 25 °C. Ainsi, pour une température de sortie du compresseur de 80 °C, on estime le dégagement de chaleur à 72,6 W. Cette perte de chaleur peut représenter, dans certains cas, plus de 10 % de la puissance du compresseur. Elle est suffisamment significative pour qu'on ne puisse pas la négliger. Le calcul est approximatif mais on estime qu'il permet tout de même une évaluation plus réaliste du travail de compression proprement dit.

Cette puissance thermique dissipée par le compresseur vers son milieu ambiant est utilisée pour estimer l'enthalpie réelle de sortie du mécanisme de compression (« scroll »). Cette enthalpie est ensuite utilisée pour le calcul du travail idéal et du travail réel du compresseur. L'entropie de sortie du « scroll » est également corrigée.

L'enthalpie corrigée de sortie du « scroll » $h_{\text{refoulement réel}}$ est déterminée comme suit :

$$h_{\text{refoulement réel}} = h_{\text{sortie compresseur}} + \frac{\text{Perte thermique compresseur}}{\dot{m}_{CO_2}}$$

Avec l'enthalpie de sortie du compresseur déterminée via les mesures de pression et température sur le tube de sortie du compresseur.

Dans l'ensemble de l'étude, si l'entropie de sortie du « scroll » est nécessaire, elle est déterminée par REFPROP à l'aide de cette nouvelle donnée d'enthalpie et de la pression de refoulement.

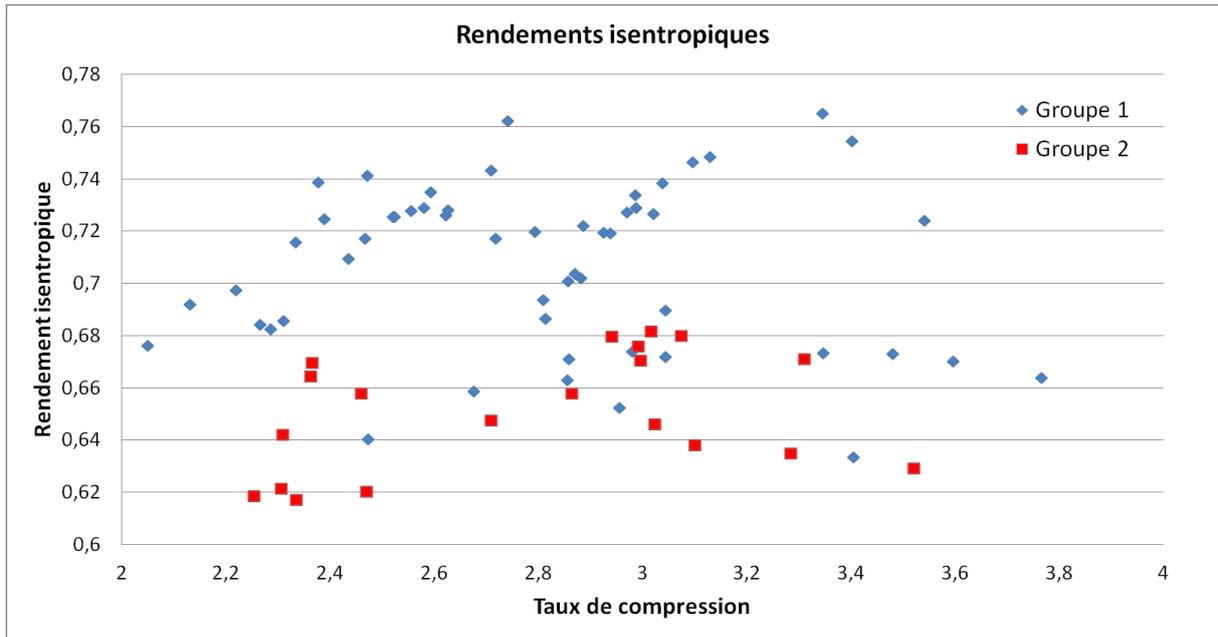


Figure 45: Rendements isentropiques du compresseur.

Les rendements isentropiques (Figure 45) du groupe 2 sont globalement plus faible que ceux du groupe 1, mais la séparation des deux groupes n'est pas aussi claire que pour les rendements effectifs. Chaque groupe semble décrire des courbes différentes de rendements effectifs, mais quasi-parallèles, comme si le compresseur fonctionnait à des régimes différents. Le compresseur est piloté via un signal 0-5 V, interprété comme une consigne de vitesse à atteindre par l'électronique qui gère la vitesse variable du compresseur. Tous ces points de mesure ont été effectués pour une consigne de 3 V (la vitesse de rotation est d'environ 3300 tours par minute). Dans la suite de l'étude, lors de la comparaison de deux points de mesure, les rendements effectifs du compresseur pour chaque point de mesure seront indiqués s'ils ne sont pas situés sur la même courbe. La recherche de l'origine de cette dégradation du rendement effectif du compresseur est poursuivie dans ce paragraphe.

Nous n'avons pas accès à la puissance mécanique du compresseur, mais seulement à la puissance électrique P_{abs} qu'il consomme (avec son électronique de modulation de vitesse) et au travail réel de compression (estimé) $W_{réel} = \dot{m}_{CO_2} * (h_{refoulement\ réel} - h_{aspiration})$ que subit le fluide.

Le rapport $W_{réel}/P_{abs}$ traduit le rendement de transformation de l'énergie électrique, fournie à l'électronique de puissance et de pilotage du compresseur, en énergie mécanique reçue par le fluide comprimé.

$$\frac{W_{réel}}{P_{abs}} = \frac{\eta_{Eff}}{\eta_{is}}$$

Ce rapport est tracé en fonction du taux de compression en Figure 46 et en fonction du débit volumique du CO₂ en Figure 47.

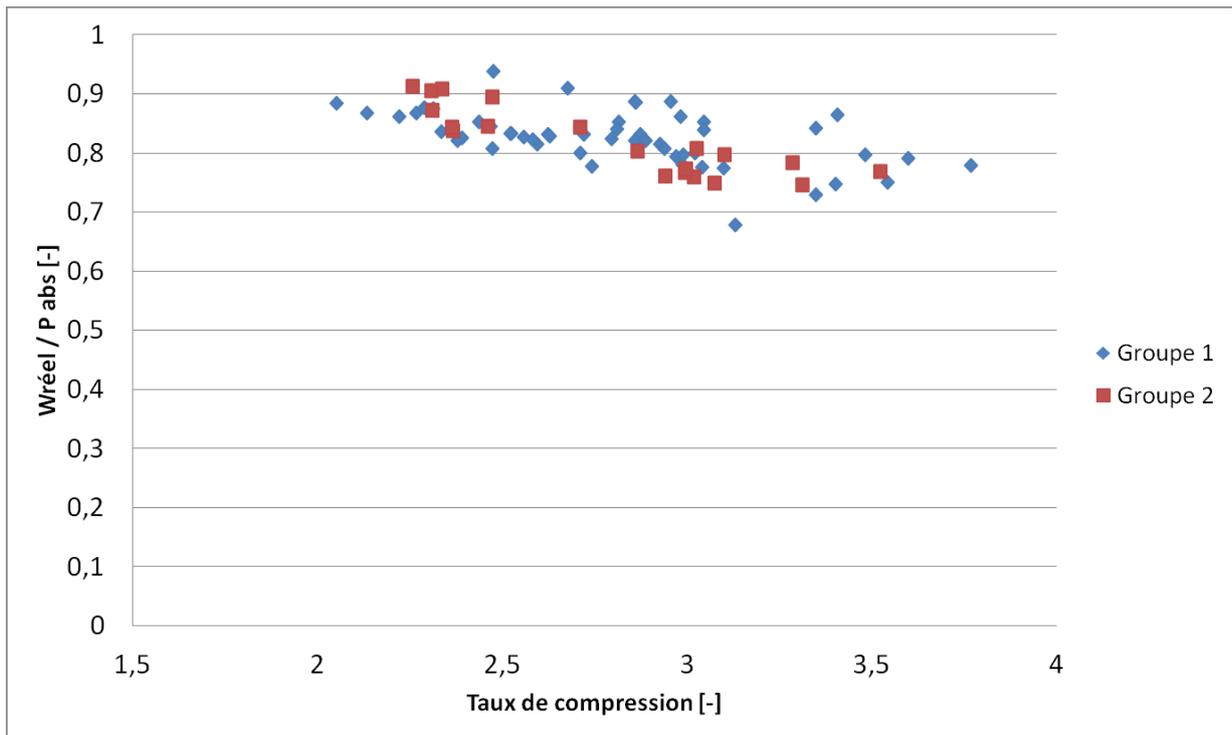


Figure 46: $W_{réel}/P_{abs}$ au compresseur, en fonction du taux de compression.

Ce rendement n'est pas particulièrement constant ni stable, mais ne semble pas être particulièrement différenciant pour nos deux groupes de rendements effectifs différents. Sur la Figure 47 en revanche, le groupe numéro 2 semble pour certains de ses membres présenter des débits volumétriques plus faibles que pour le groupe numéro 1.

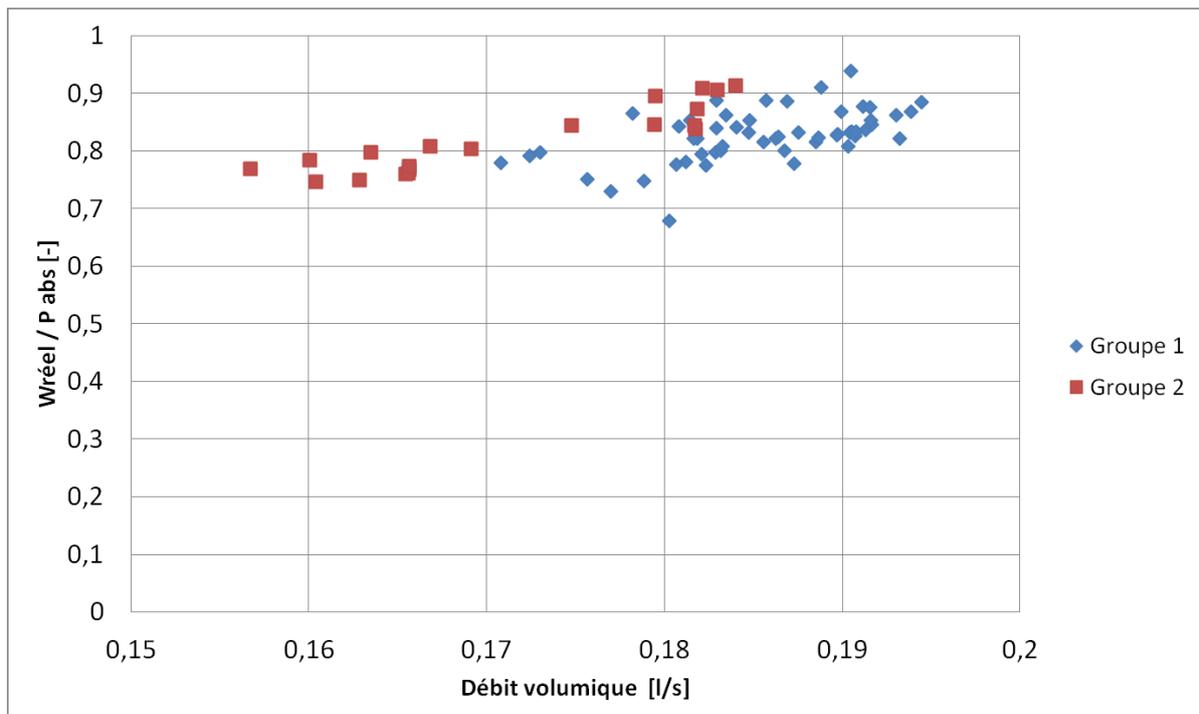


Figure 47: $W_{réel}/P_{abs}$ au compresseur, en fonction du débit volumétrique du fluide.

La Figure 48 ci-après présente les rendements effectifs du compresseur en fonction du facteur de compression mais présente aussi sur son axe secondaire les débits massiques associés. Le débit massique est relativement dispersé.

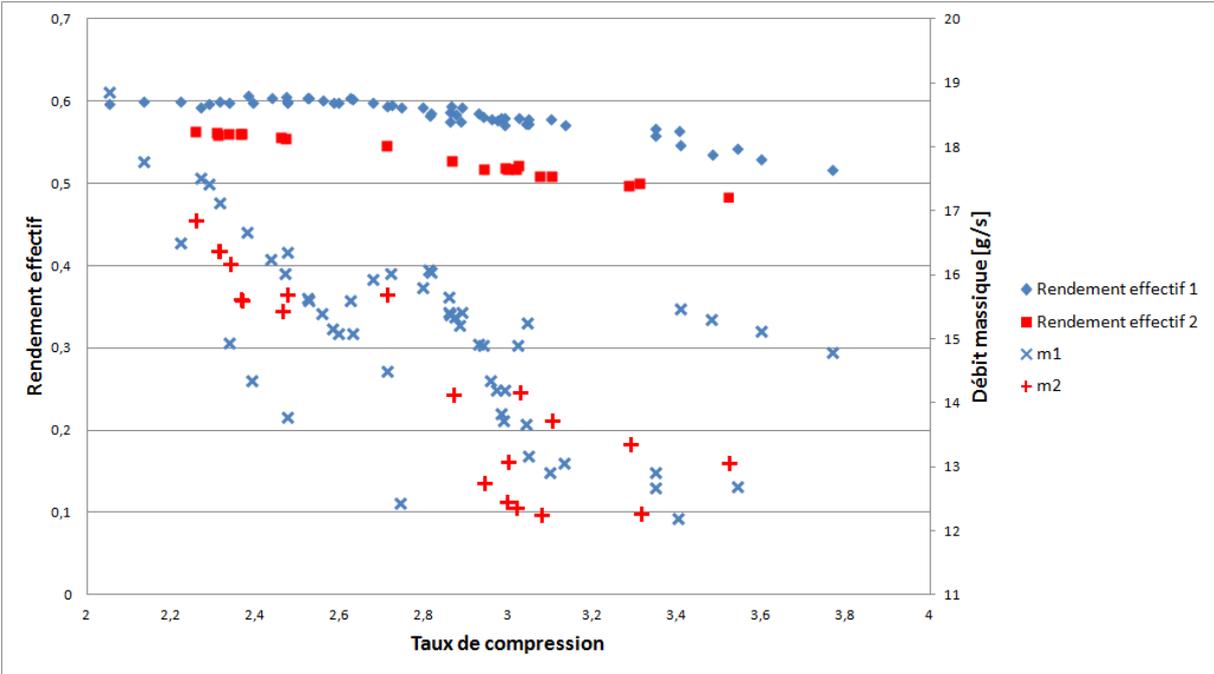


Figure 48: Débits massiques observés, suivant le niveau de rendement effectif du compresseur.

Le débit massique ne semble pas être un critère discriminant des deux groupes de rendement effectif. Par contre, si l'on calcule les débits volumétriques à l'aspiration du compresseur, on obtient le graphe ci-dessous (Figure 49). Les débits volumétriques Q_v sont calculés à partir des mesures de débits massiques en circulation et de la masse volumique mesurée à l'aspiration du compresseur.

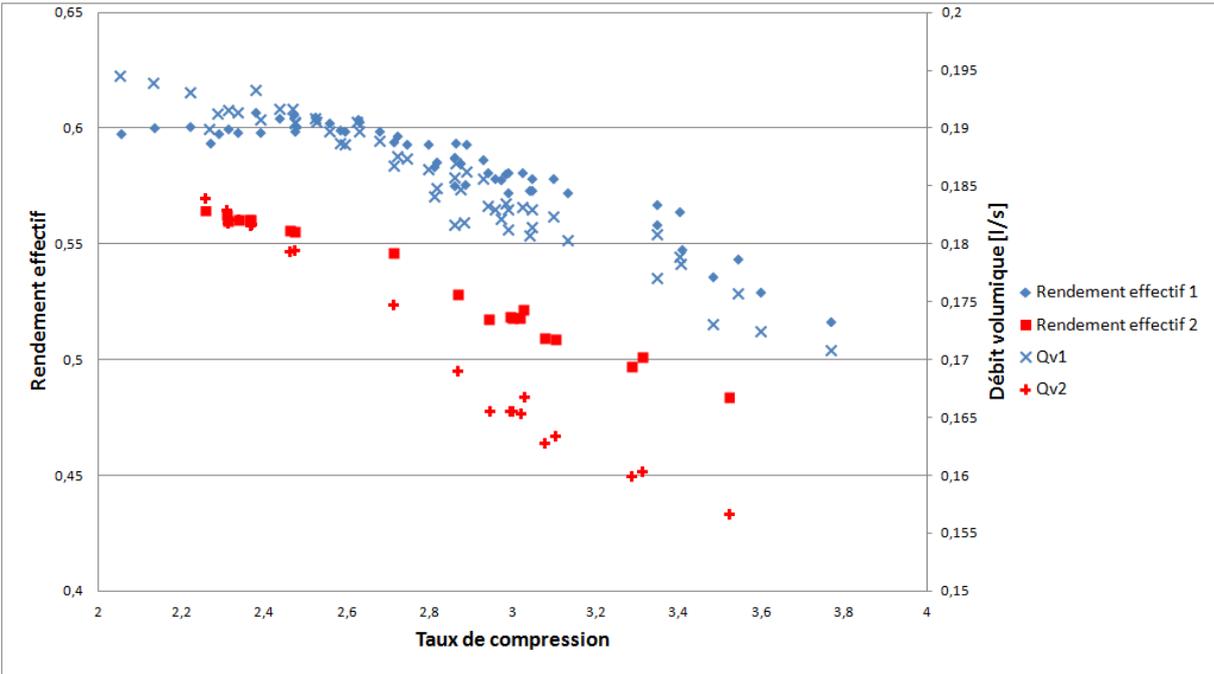


Figure 49: Débits volumiques, suivant le niveau de rendement effectif du compresseur.

Le débit volumétrique n'a pas d'implication directe sur le plan des performances (c'est la masse circulante qui compte pour la détermination du COP), mais les deux groupes de rendements effectifs sont différenciables ici suivant le débit volumétrique Q_v . Ce débit volumétrique dépend de la vitesse de rotation du compresseur, de la cylindrée et des fuites (ou rendement volumétrique). La cylindrée n'est pas variable, donc la vitesse de rotation ou le rendement volumétrique pourraient bien être à incriminer ici. La vitesse de rotation n'est pas accessible en l'état, mais la documentation fournie par le fabricant du compresseur indique que la vitesse de rotation pour une consigne de 3 V est de 3300 tours par minute. Si l'on fait l'hypothèse que la vitesse du compresseur est bien la même pour tous ces points de mesure, alors il ne reste que le rendement volumétrique à incriminer.

$$\eta_{vol} = \frac{\text{Débit volumétrique estimé}}{\text{Volume balayé}} = \frac{\dot{m}_{CO_2} / \rho_{CO_2 \text{ aspiré}}}{3300 \text{ tr/min} * 4 \text{ cm}^3}$$

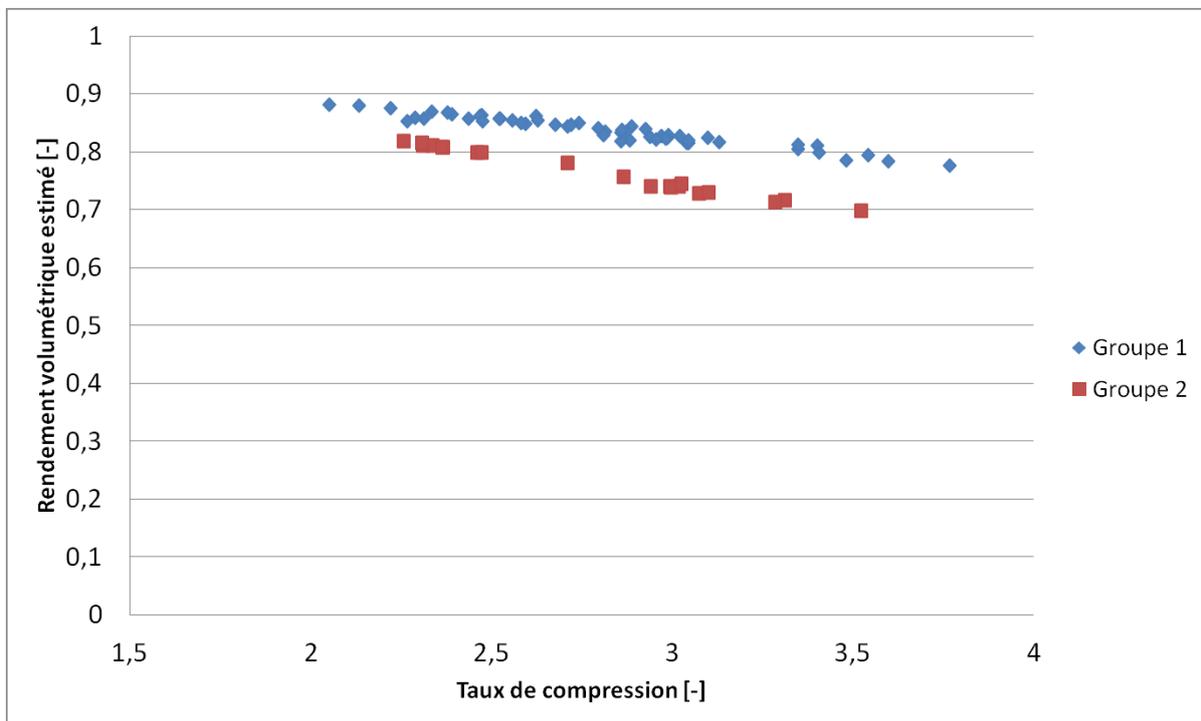


Figure 50: Rendements volumétriques en fonction du taux de compression, avec l'hypothèse d'une vitesse fixe.

Les estimations du rendement volumétrique, en Figure 50 avec l'hypothèse d'une vitesse de compresseur fixe et égale pour tous les points, montrent, comme sur la Figure 49, que les deux groupes sont bien différenciés avec des taux de fuite différents dans le processus de compression.

En Figure 51 sont présentés les points de mesure du régime chauffage pour une charge de 830g de CO_2 . Deux points présentent des performances dégradées et ne suivent pas la tendance habituelle de variation du COP en fonction de la HP pour les cycles transcritiques. Le rendement effectif du compresseur est réduit pour ces deux points de COP plus faible. On peut comparer, dans le Tableau 9, ces deux points aux deux autres points qui les encadrent et qui possèdent un rendement effectif du compresseur plus élevé. Les enthalpies aux bornes du compresseur sont quasiment les mêmes pour les quatre points. Il ne reste que la consommation électrique ou le débit de fluide frigorigène pour remonter au rendement effectif. Les consommations électriques et débits sont liés au régime du compresseur et à sa vitesse. Pour les quatre points de mesure, les consommations

électriques du compresseur et de son boîtier de commande ne changent pratiquement pas (2 %), au contraire du débit volumique (5 à 6 %).

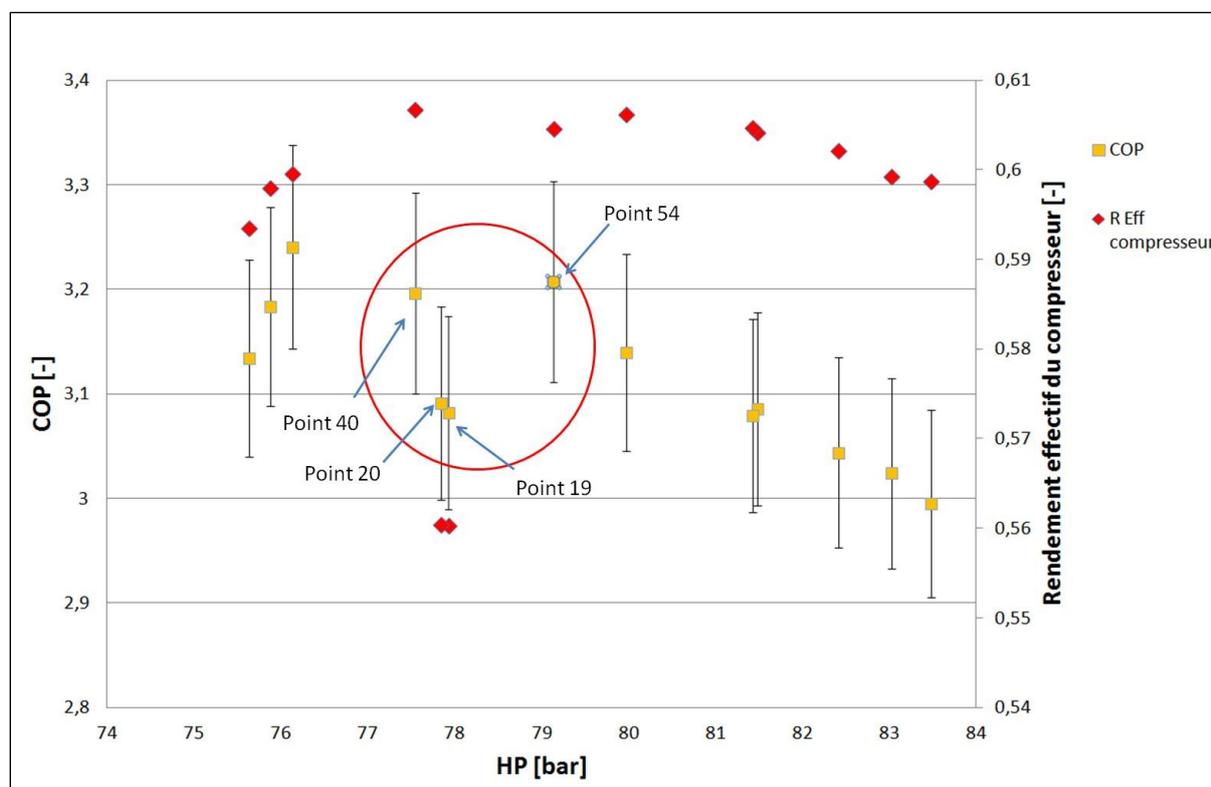


Figure 51: Recherche du COP optimal en régime chauffage avec une charge de 830g. Impact du rendement effectif du compresseur.

Tableau 9: Mesures détaillées de quatre points de fonctionnement en régime chauffage avec une charge de 830g.

Point de mesure	40	19	20	54
Date	14/10/2015	15/10/2015	15/10/2015	15/10/2015
T entrée eau GC [°C]	29,93	29,92	29,94	29,94
T sortie eau GC [°C]	34,92	35,07	35,02	35,04
T entrée eau glycolée évaporateur [°C]	6,98	6,99	7,00	7,01
Position du détendeur [pas]	190	187	187	185
HP [bar]	77,55	77,93	77,85	79,14
BP [bar]	33,81	34,01	34,01	33,69
COP [-]	3,20	3,08	3,09	3,21
Puissance utile [W]	3163,8	3117,5	3121,1	3241,9
T aspiration [°C]	1,42	3,40	3,23	2,62

P aspiration [bar]	32,60	32,93	32,93	32,49
T refoulement réel [°C]	73,16	78,15	78,09	78,09
Puissance électrique compresseur [W]	989,5	1011,4	1009,7	1010,9
Débit massique à l'aspiration [g/s]	16,7	15,6	15,6	16,2
h aspiration [kJ/kg]	438,79	441,19	440,92	440,92
s aspiration [kJ/kg.K]	1,88	1,89	1,89	1,89
T refoulement isentropique [°C]	67,6	69,53	69,23	71,00
h refoulement isentropique [°C]	474,79	477,53	477,13	478,55
h refoulement [kJ/kg]	483,72	490,96	490,94	489,66
h refoulement réel [kJ/kg]	487,54	495,46	495,42	493,97
Rendement effectif du compresseur	0,61	0,56	0,56	0,60
Rendement isentropique	0,74	0,67	0,66	0,71
Facteur de compression	2,36	2,37	2,36	2,44
Surchauffe [K]	3,92	5,53	5,35	5,25
Dispersion COP – écart type [%]	2,1	1,7	1,8	1,9
Pression d'entrée détendeur [bar]	77,0	77,5	77,4	78,7
T entrée détendeur [°C]	24,5	25,6	25,5	25,1
Densité aspiration [g/l]	86,3	85,8	86,0	84,8
Débit volumétrique à l'aspiration [l/minute]	11,61	10,91	10,88	11,46
Charge fluide frigorigène [g]	830	830	830	830
Travail effectif du compresseur [W]	812	846	852	862

Pour conclure sur cette problématique d'ordre technique, il se peut que le compresseur ne fonctionne pas toujours de façon identique, bien qu'ayant une même consigne de 3 V. La dégradation du rendement effectif de ce dernier pourrait être liée à une réduction du débit mis en circulation (fuites dans le « scroll » ou changement de vitesse).

4.4 Analyses exergetiques

Une analyse exergetique permet d'évaluer des potentiels d'amélioration d'un processus thermodynamique donné, à travers le calcul des irréversibilités induites dans le système. Elle aide à identifier les transformations du système les moins « vertueuses » et la somme des pertes par irréversibilités sera un indicateur de la bonne performance du système global.

L'exergie (notée Ex) est une grandeur permettant d'ajouter une notion de qualité ou encore de « noblesse » à une énergie dans un milieu de référence. En effet, 1 kJ d'énergie à 30 °C sera considéré comme moins précieux que 1 kJ d'énergie à 200 °C lorsque l'on se situe dans un milieu ambiant à 20 °C. L'exergie peut aussi se définir comme le potentiel d'échange de travail maximal (ou travail idéal Wid) d'une quantité de matière avec son milieu ambiant. Cet échange (thermique, chimique ou mécanique) permettra à cette quantité de matière considérée de retrouver un état d'équilibre inerte avec le milieu ambiant.

On peut définir l'énergie (En) d'un système comme la somme de son exergie (part noble de l'énergie) et d'une énergie complémentaire appelée Anergie (An) (Benelmir, Feidt, and Lallemand 2012).

$$En = Ex + An$$

L'anergie correspond à la part de l'énergie qui ne pourrait pas être transformée en travail dans un milieu de référence à température T_0 . Cette grandeur est liée à l'entropie créée lors d'une transformation irréversible (Benelmir, Feidt, and Lallemand 2012).

Le travail potentiel idéal d'un système en circulation dans un environnement de référence à température T_0 est la variation de son exergie.

$$Wid = \dot{m} * \Delta Ex$$

Dans notre domaine d'application, les processus concernent des systèmes ouverts avec échanges d'énergies thermiques et mécaniques. Nous négligeons les variations d'énergie cinétique, les potentiels de gravitation, ainsi que les interactions chimiques, inexistantes pour le CO_2 pur. Dans le cas des mélanges, si la composition est constante comme c'est le cas en régime stabilisé, on peut estimer que l'exergie peut se calculer comme pour un fluide pur. L'exergie se calcule alors comme suit :

$$Ex = h - T_0 * s$$

h : enthalpie massique (kJ/kg)

T_0 : température du milieu de référence, i.e. température de source froide ici (7 °C) car c'est, à terme, la température qu'atteindrait tout le système à l'équilibre avec son environnement, bâtiment inclus.

s : entropie massique (kJ/kg.K)

L'exergie qui n'est pas récupérée dans une transformation réelle est considérée comme du travail perdu (Wp), du fait des irréversibilités. Le travail perdu est le complémentaire du travail idéal à l'énergie réellement impliquée dans la transformation ($Wréel$). Le travail perdu est parfois appelé anergie créée lors d'une transformation non réversible.

$$Wp = Wréel - Wid$$

Le travail perdu est toujours positif. Dans le cas d'un processus récepteur, le travail est positif et le travail réel est supérieur au travail idéal. Dans le cas d'un processus producteur, le travail est négatif et le travail réel est inférieur au travail idéal en valeur absolue.

Pour un échangeur, un des flux voit son exergie augmenter, tandis que l'autre la voit diminuer. L'exergie fournie par un côté de l'échangeur est reçue en partie par l'autre côté. La variation d'exergie du côté de l'échangeur le plus éloigné de la température de référence est supérieure, en valeur absolue, à celle de l'autre côté. Le travail perdu par irréversibilités dans ce processus est la somme des travaux perdus, ce qui revient ici à la différence entre ces deux variations d'exergie, en valeur absolue.

Dans le cadre de l'exploitation des données de mesure de cette étude, les valeurs d'enthalpies et d'entropies sont calculées via REFPROP 9.0, à partir des données de température et de pression moyennes relevées sur le banc expérimental, durant des régimes stabilisés.

A l'évaporateur :

Le travail idéal d'un échangeur est la somme des travaux idéaux des deux côtés de l'échangeur. D'un côté de l'échangeur on trouve le CO₂ en évaporation, et de l'autre côté de l'eau glycolée.

$$W_{id} = W_{id}(\text{eau glycolée}) + W_{id}(\text{CO}_2)$$

$$W_{id} = \dot{m}_{\text{eau}} * C_{p_{\text{eau}}} * \left(\Delta T_{\text{eau}} - T_0 * \ln \left(\frac{T_{s \text{ eau}}}{T_{e \text{ eau}}} \right) \right) + \dot{m}_{\text{CO}_2} * (\Delta h_{\text{CO}_2} - T_0 * \Delta s_{\text{CO}_2})$$

La capacité thermique massique de l'eau glycolée (environ un tiers de propylène glycol) a été choisie fixe à 3,55 kJ/kg.K.

N'ayant pas la possibilité de mesurer la fraction de vapeur en entrée de l'évaporateur, nous considérons le cas idéal d'une détente isenthalpique et donc l'enthalpie d'entrée de l'évaporateur est considérée comme égale à celle avant détente. Cette dernière est calculée à l'aide de REFPROP 9.0 à partir des données de pression et température mesurées. Si le fluide frigorigène en sortie de l'évaporateur est surchauffé, alors son enthalpie et son entropie sont calculées à partir des relevés de P et T. Si le fluide est encore diphasique en sortie d'évaporateur, l'enthalpie est calculée par bilan sur l'échangeur comme ci-dessous:

$$h_{\text{sortie évapo}} = h_{\text{entrée évapo}} - \frac{\dot{m}_{\text{eau}} * C_{p_{\text{eau}}} * \Delta T_{\text{eau}}}{\dot{m}_{\text{CO}_2}}$$

$$W_p = W_{\text{réel}} - W_{id} \text{ avec } W_{\text{réel}} = 0 \text{ car il n'y a pas d'élément mobile.}$$

L'entropie en sortie d'évaporateur est calculée par REFPROP 9.0 à partir des données de pression et d'enthalpie.

Au condenseur/refroidisseur de gaz :

$$W_{id} = W_{id}(\text{eau}) + W_{id}(\text{CO}_2)$$

$$W_{id} = \dot{m}_{\text{eau}} * C_{p_{\text{eau}}} * \left(\Delta T_{\text{eau}} - T_0 * \ln \left(\frac{T_{s \text{ eau}}}{T_{e \text{ eau}}} \right) \right) + \dot{m}_{\text{CO}_2} * (\Delta h_{\text{CO}_2} - T_0 * \Delta s_{\text{CO}_2})$$

La chaleur spécifique de l'eau est choisie fixe à 4,18 kJ/kg.K. En effet, par rapport au calcul du Cp en fonction de la température de l'eau, en utilisant REFPROP 9.0, l'utilisation d'un Cp constant n'engendre une variation du travail idéal de l'eau en régime d'eau chaude sanitaire (55 K) que de 1 W environ, soit 0,25 % de la valeur du travail idéal. C'est négligeable.

$$Wp = W_{réel} - W_{id} \text{ avec } W_{réel} = 0 \text{ car il n'y a pas d'élément mobile.}$$

A l'échangeur interne :

De la même manière que pour les échangeurs précédents, en considérant cette fois-ci la circulation du fluide frigorigène des deux côtés de l'échangeur. Il est toutefois à signaler que le bilan énergétique à l'échangeur interne n'est pas très bon. En effet, le circuit de la machine côté basse pression est long et complexe afin de permettre une analyse des compositions de la phase vapeur et de la phase liquide (chapitre 5). L'inconvénient de cette installation est que les importantes longueurs de tubes génèrent des échanges thermiques avec le milieu ambiant, qui peuvent être de l'ordre de grandeur de la puissance effectivement échangée à l'échangeur interne. Ces pertes sont comptabilisées dans l'échauffement du fluide frigorigène à l'échangeur interne côté basse pression. Le travail perdu côté basse pression de l'échangeur interne comprend donc une part imputable aux échanges thermiques avec l'air de la salle d'essais. Ces pertes sont donc bien comptabilisées et les analyses exergétiques restent valides.

$$W_{id} = W_{id}(CO_2 \text{ HP}) + W_{id}(CO_2 \text{ BP})$$

$$Wp = W_{réel} - W_{id} = -W_{id} \text{ avec } W_{réel} = 0$$

Au compresseur :

Comme dit plus haut, la compression ne peut pas raisonnablement être supposée adiabatique.

Pour rappel, nous estimons le dégagement de chaleur du compresseur de la façon suivante :

$$Perte \text{ thermique compresseur} = U * S * (T_{sortie \text{ compresseur}} - T_{air})$$

Avec U un coefficient d'échange moyen de 11 W/m².K, S la surface estimée du compresseur d'environ 0,12 m² et la température de l'air choisie constante à 25 °C.

L'enthalpie corrigée de sortie du « scroll » $h_{refoulement \text{ réel}}$ est déterminée comme suit :

$$h_{refoulement \text{ réel}} = h_{sortie \text{ compresseur}} + \frac{Perte \text{ thermique compresseur}}{\dot{m}_{CO_2}}$$

Avec l'enthalpie de sortie du compresseur déterminée via les mesures de pression et température sur le tube de sortie du compresseur.

L'entropie de sortie du « scroll » est déterminée par REFPROP à l'aide de cette nouvelle donnée d'enthalpie et de la pression de refoulement.

On calcule ensuite le travail idéal du compresseur :

$$\begin{aligned} W_{id} &= \dot{m}_{CO_2} * (\Delta h - T_0 * \Delta s) \\ &= \dot{m}_{CO_2} * (h_{refoulement \text{ réel}} - h_{aspiration} - T_0 * (s_{refoulement \text{ réel}} - s_{aspiration})) \end{aligned}$$

Le travail idéal de compression défini ici est différent du travail de compression isentropique qui pourrait être aussi considéré comme une compression idéale.

$$Wp = Wréel - Wid \text{ avec } Wréel = \dot{m}_{CO2} * \Delta h, \text{ donc } Wp = \dot{m}_{CO2} * T_0 * \Delta s.$$

On considère que la compression proprement dite est bien adiabatique.

Le travail perdu au compresseur est directement lié à la variation d'entropie de la compression, donc sera directement fonction du rendement isentropique. Ce dernier a été remarqué comme assez variable plus tôt dans ce chapitre. On peut s'attendre à ce que le travail perdu au compresseur soit fortement variable d'un point de mesure à un autre.

Au détendeur :

La détente est supposée isenthalpique.

$$Wid = - \dot{m}_{CO2} * T_0 * \Delta s \text{ et } Wréel = 0 \text{ car } \Delta h = 0 \text{ kJ/kg.K, donc}$$

$$Wp = \dot{m}_{CO2} * T_0 * \Delta s$$

Rendement exergetique du cycle thermodynamique :

Le rendement exergetique η_{ex} de la machine peut être défini comme le rapport du « produit exergetique » (l'énergie noble qu'offre le système) sur la « ressource exergetique » (énergie noble qui a été mise en jeu dans le procédé).

$$\eta_{Ex} = \frac{\text{Produit (exergetique)}}{\text{Ressources (exergetique)}} = \frac{\text{Ressources (exergetiques)} - \text{Irréversibilités (anergie)}}{\text{Ressources (exergetique)}}$$

Il y a eu destruction d'une partie de l'exergie de départ pour fournir l'exergie du service rendu par le processus. Ainsi, dans le cas d'un cycle de pompe à chaleur, on peut définir le « produit exergetique » comme la somme des travaux idéaux des différentes étapes du cycle thermodynamique et la « ressource exergetique » comme le travail réel du compresseur transmis au fluide.

$$\eta_{Ex} = \frac{W_{idéal\ total}}{W_{réel\ (compresseur)}} = 1 - \frac{\sum Wp}{W_{réel\ (compresseur)}}$$

Avec $\sum Wp$ (en kW), la somme des énergies (puissances) perdues par irréversibilité dans chaque étape du processus.

4.5 Comparaison des points de fonctionnement optimaux pour les deux régimes

Les analyses exergetiques de deux points de fonctionnement optimaux de la pompe à chaleur sont disponibles dans les tableaux 10 et 11. Le tableau 10 concerne le mode eau chaude sanitaire (ECS) de la pompe à chaleur et le tableau 11 le mode chauffage (CH). Les deux cycles analysés sont représentés dans un diagramme Ph en Figure 52.

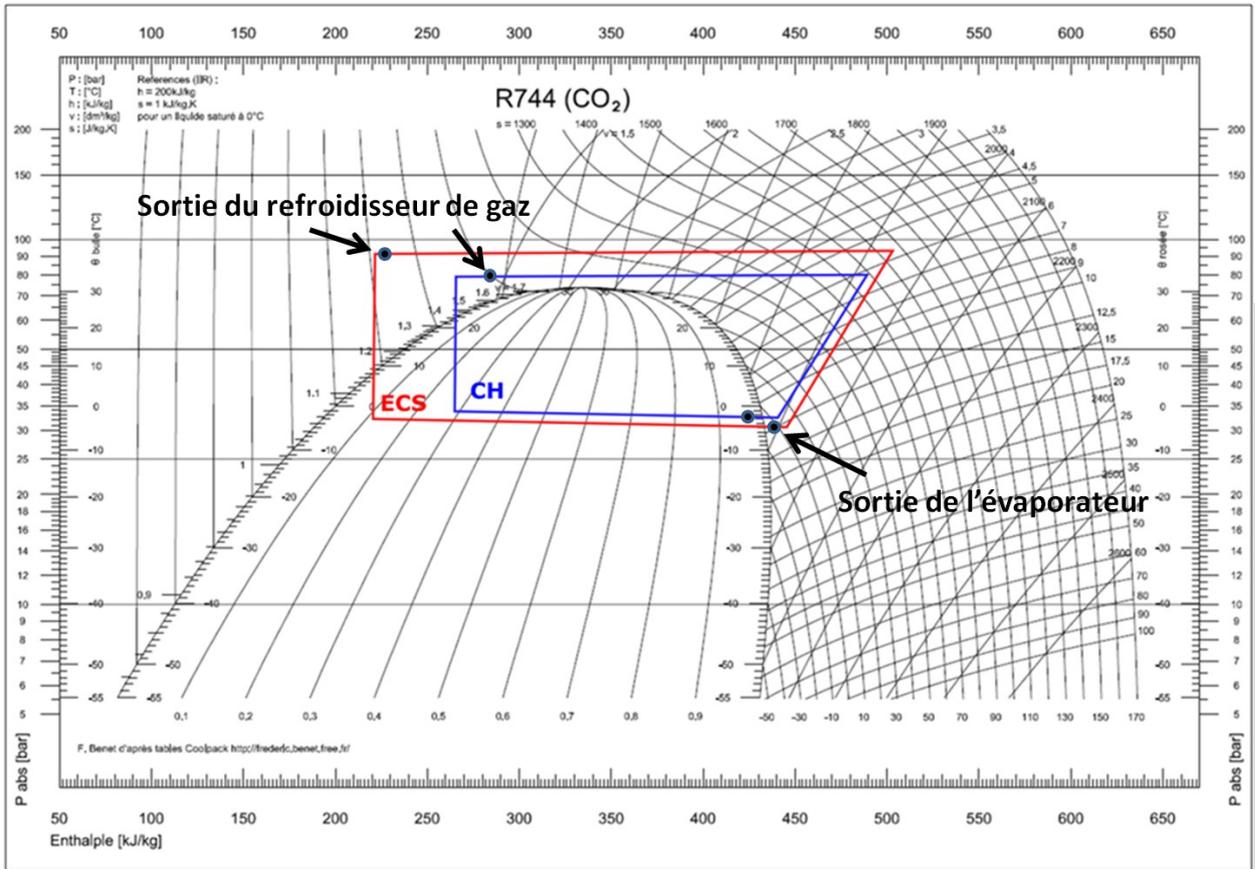


Figure 52: Cycles CH et ECS.

Tableau 10: Analyse exergetique du cycle CO₂ pur en mode ECS.

Analyse exergetique du point optimal CO ₂ pur en mode ECS							
Détendeur [pas]	100					T référence To [K]	280,15
Compresseur [V]	3					Débit eau chaude (kg/s)	0,0177
Charge [g]	830					Te(eau) [°C]	9,98
Fluide	CO2				Echangeur HP	Ts(eau) [°C]	65,27
COP	3,43					P coté eau [kW]	4,09
P utile [kW]	4,09					P coté CO2 [kW]	4,10
Points du cycle	T (°C)	P (bar)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg.K)		Débit fluide Qm1 (kg/s)	0,0148
Aspiration	3,31	30,82	445,37	1,91		Débit eau glycolée (kg/s)	0,118
Refoulement	96,30	91,56	505,53	1,95		Te(eau glycolée) [°C]	6,99
Entrée détente	11,24	91,19	221,85	1,06	Evapo	Ts(eau glycolée) [°C]	0,08
Sortie détente	-3,60	31,79	221,85	1,08		P coté eau glycolée [kW]	2,96
Sortie GCooler	13,76	91,49	228,00	1,08		P coté CO2 [kW]	2,90
Sortie évapo	-3,10	31,17	417,88	1,81		Puissance IHX [W]	91
						P rayonnée comp [kW]	0,09
	Echangeur HP Evaporateur		Compresseur		Chaleur dégagée par le compresseur		
Wréel	0,000	0,000	Wréel	0,983	Wréel	0,000	
Wid(eau)	0,394	0,035	Pabs [kW]	1,193	h refoulement réel	511,90	
Wid(fluide)	-0,504	-0,122	R isentropique	0,730	s refoulement réel	1,96	
Wid total [kW]	-0,110	-0,087	Wid [kW]	0,781	Widéal [kW]	-0,02316497	
Wp [kW]	0,110	0,087	Wp [kW]	0,202	Wp [kW]	0,023	
Wp/Wptot (%)	19,91	15,71	Wp/Wptot (%)	36,52	Wp/Wptot (%)	4,18	
Wp/Péchangée [%]	2,69	3,00	Wp/Wréel [%]	20,57	Wp/Wréel [%]	2,36	
Wid total [kW]	0,430		Detendeur		Echangeur interne		
Wp total [kW]	0,554		Wréel	0,000	Wréel	0,000	
Wp total / Qm1 [J/g]	37,465				Wid (HP)	-0,002	
					Wid (BP)	-0,021	
Rendement Ex machine [%]	43,7		Wid [kW]	-0,108	Wid [kW]	-0,023	
			Wp [kW]	0,108	Wp [kW]	0,023	
			Wp/Wptot	19,49	Wp/Wptot	4,18	
			Wp/Putile [%]	2,63	Wp/P éch [%]	25,42	
					P éch [kW]	0,09	

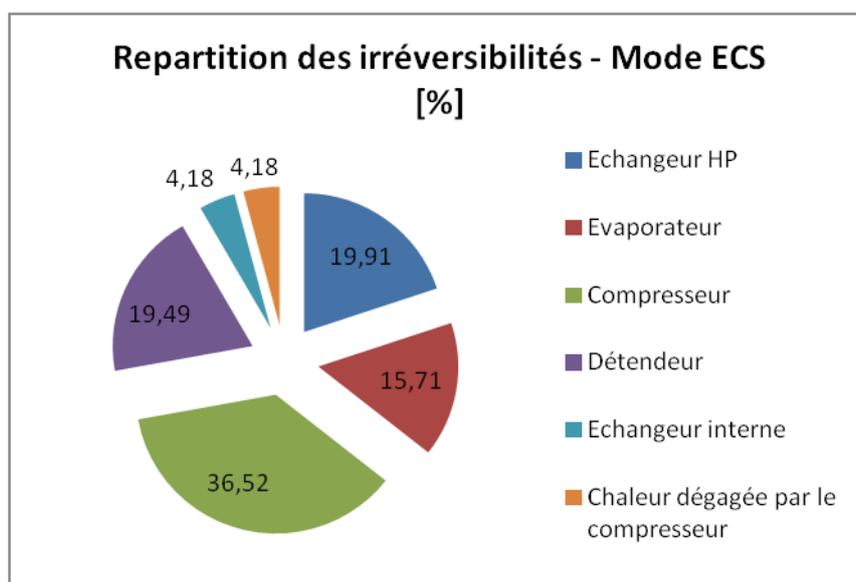
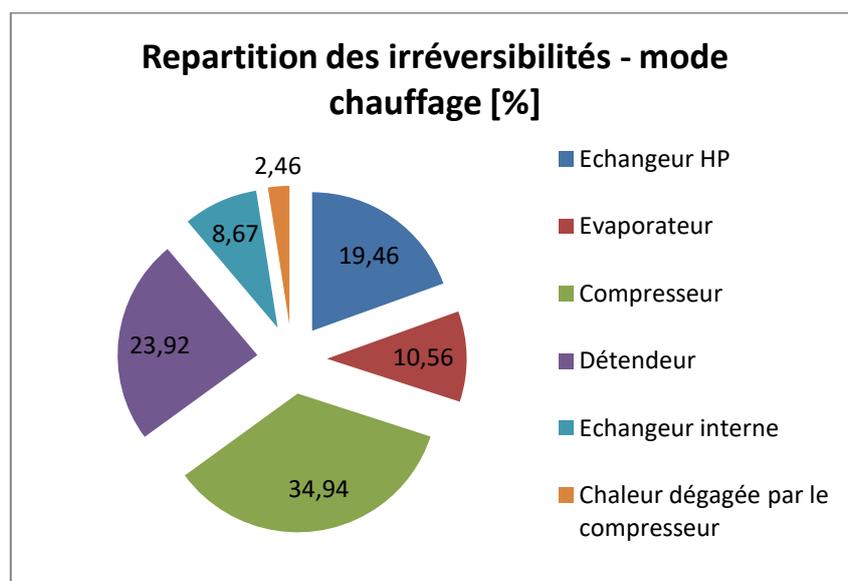


Tableau 11: Analyse exergetique du cycle CO₂ pur en mode chauffage.

Analyse exergetique du point optimal CO ₂ pur en mode CH								
Détendeur [pas]	185					T référence To [K]	280,15	
Compresseur [V]	3					Débit eau chaude (kg/s)	0,1519	
Charge [g]	830					Te(eau) [°C]	29,94	
Fluide	CO2					Ts(eau) [°C]	35,04	
COP	3,21					P coté eau [kW]	3,24	
P utile [kW]	3,24					P coté CO2 [kW]	3,40	
Points du cycle	T (°C)	P (bar)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg.K)		Débit fluide Qm1 (kg/s)	0,0166	
Aspiration	2,62	32,49	440,92	1,89		Débit eau glycolée (kg/s)	0,117	
Refoulement	78,09	79,14	489,66	1,92		Te(eau glycolée) [°C]	7,01	
Entrée détente	25,14	78,66	264,21	1,21		Ts(eau glycolée) [°C]	1,36	
Sortie détente	-1,43	33,69	264,21	1,24		P coté eau glycolée [kW]	2,40	
Sortie GCooler	29,94	79,07	284,80	1,27		P coté CO2 [kW]	2,35	
Sortie évapo	-2,39	32,89	405,49	1,76		Puissance IHX [W]	342	
						P rayonnée comp [kW]	0,07	
	Echangeur HP	Evaporateur			Compresseur		Chaleur dégagée par le compresseur	
Wréel	0,000	0,000			Wréel	0,879	Wréel	0,000
Wid(eau)	0,271	0,023			Pabs [kW]	1,011	h refoulement réel	493,88
Wid(fluide)	-0,385	-0,085			R isentropique	0,711	s refoulement réel	1,94
Wid total [kW]	-0,114	-0,062			Wid [kW]	0,675	Widéal [kW]	-0,014
Wp [kW]	0,114	0,062			Wp [kW]	0,204	Wp [kW]	0,014
Wp/Wptot (%)	19,46	10,56			Wp/Wptot (%)	34,94	Wp/Wptot (%)	2,46
Wp/Péchangée [%]	3,35	2,63			Wp/Wréel [%]	23,24	Wp/Wréel [%]	1,64
Wid total [kW]	0,294							
Wp total [kW]	0,585				Detendeur		Echangeur interne	
Wp total / Qm1 [J/g]	35,221				Wréel	0,000	Wréel	0,000
							Wid (HP)	-0,024
							Wid (BP)	-0,026
							Wid [kW]	-0,051
Rendement Ex machine [%]					Wid [kW]	-0,140	Wp [kW]	0,051
33,5					Wp [kW]	0,140	Wp/Wptot	8,67
					Wp/Wptot	23,92	Wp/P éch [%]	14,83
					Wp/Putile [%]	4,11	P éch [kW]	0,34



On remarque que le rendement exergetique du mode ECS (43,7 %) est bien supérieur à celui du mode chauffage (33,5 %). C'est cohérent avec l'observation d'un meilleur COP pour le mode ECS que pour le mode chauffage. Cette hiérarchie entre ces deux COP peut paraître paradoxale car nous avons davantage l'habitude d'observer des COP plus faibles lorsque l'écart de température entre la source chaude et la source froide est plus grand avec les cycles subcritiques (ou de manière plus théorique, pour un cycle de Carnot). Ici, le travail idéal total est inférieur en mode CH (9 % de la puissance utile) par rapport à celui du mode ECS (10,5 % de la puissance utile), car il est moins coûteux en exergie de chauffer de l'eau de 30 à 35 °C par rapport à une température de référence de 7 °C que de chauffer de 10 à 65 °C. Par contre, le travail total perdu est supérieur en régime de chauffage à celui du régime d'eau chaude sanitaire. Cela peut paraître surprenant. Ce point sera discuté dans la page suivante.

La répartition des pertes par irréversibilités dans la machine montre que les parts prépondérantes des pertes exergetiques proviennent de la compression puis de la détente ou de l'échangeur HP. Il sera intéressant d'observer l'évolution de ces pertes d'exergie avec la variation du niveau de haute pression (lors de la recherche du COP optimal), mais aussi avec l'introduction des mélanges.

Il n'est pas aisé de comparer les analyses exergetiques, composant par composant, pour les deux modes de fonctionnement, car les régimes de fonctionnement et les puissances ne sont pas les mêmes. L'analyse par la répartition du travail perdu sur les transformations du cycle n'est pas pertinente ici, dans la mesure où elle ne permet pas de comparer des cycles entre eux. Elle ne permet pas non plus de comprendre pourquoi le cycle transcritique est plus performant en ECS qu'en chauffage car les pertes affichées à l'échangeur HP ne semblent pas moins importantes en ECS (19,9 %) qu'en chauffage (19,5 %). Ainsi, comparer les pertes relatives d'un cycle à un autre ne nous apporte rien.

Les pertes par irréversibilités ont la dimension d'une puissance (kW). Nous pouvons donc les comparer relativement à l'énergie fournie ou consommée par les différentes étapes du cycle thermodynamique. Par exemple, en mode ECS (Tableau 10), le travail perdu par irréversibilités à l'échangeur haute pression représente 0,110 kW pour 4,09 kW de chaleur échangée. Le rapport est égal à 2,69 %. En mode chauffage (Tableau 11), ces pertes par irréversibilités sont de 0,105 kW pour 3,24 kW de chaleur échangée. Le rapport vaut ici 3,1 %. Ces pertes peuvent paraître faibles, mais la comparaison des rapports (Travail perdu/puissance échangée) confirme que les irréversibilités sont un peu plus importantes à l'échangeur haute pression lors du régime chauffage qu'en production d'eau chaude sanitaire. Par ailleurs, si on évalue le travail perdu total par rapport à la puissance fournie par le cycle dans les deux régimes, on obtient les résultats suivants :

$$\text{En ECS : } \frac{W_{perdu\ total}}{P_{utile}} = \frac{0,554}{4,09} = 13,5 \%$$

$$\text{En CH : } \frac{W_{perdu\ total}}{P_{utile}} = \frac{0,497}{3,24} = 18 \%$$

Le travail perdu dans le processus de production d'ECS représente 13,5 % de la puissance thermique utile de la machine et 18 % dans celui de production d'eau de chauffage.

Concernant le compresseur, il est remarquable et semble même paradoxal que les pertes par irréversibilités (W_p) soient plus importantes en mode chauffage qu'en ECS (respectivement 23,2 % et

20,6 % du travail de compression), alors que le taux de compression est plus grand en mode ECS où le compresseur a plus de travail à fournir. Les mesures montrent que le rendement isentropique du compresseur est meilleur sur le régime ECS (73 %) qu'en régime chauffage (71 %), expliquant en partie les pertes par irréversibilités plus faibles en ECS. Il est aussi probable que le taux de compression du régime CH soit plus éloigné du taux de compression pour lequel ce compresseur a été conçu. Pour rappel, il s'agit d'un compresseur CO₂ destiné à des applications de chauffe-eau thermodynamique. Il a donc certainement été mieux optimisé pour ces conditions de fonctionnement que pour celles d'un régime de production d'eau de chauffage.

La détente du fluide présente davantage d'irréversibilités en régime chauffage qu'en régime d'eau chaude sanitaire. C'est plutôt surprenant au premier abord, car le rapport des pressions est en ordre opposé (2,33 en chauffage, et 2,87 en ECS). La raison de ces plus grandes irréversibilités en mode chauffage est que le fluide en entrée du détendeur présente une enthalpie (ou température) plus grande en chauffage qu'en ECS, comme on peut le voir sur le diagramme Ph en Figure 52. Les isentropes, visibles sur la Figure 53, sont plus verticales sur la gauche du diagramme Ph que sur sa droite.

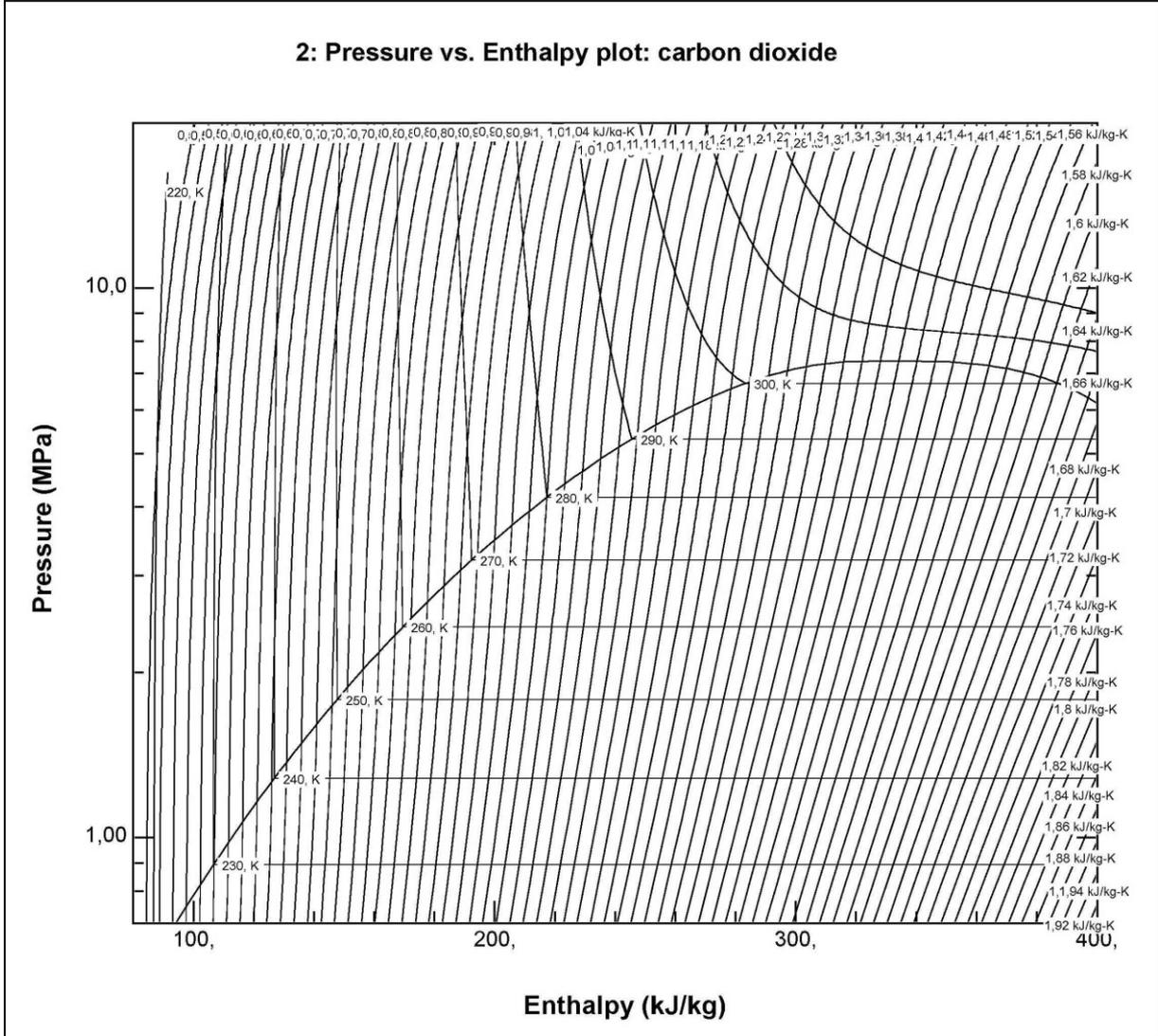


Figure 53: Diagramme Ph du R-744, avec les lignes d'isentropes (REFPROP 9.1).

Le travail perdu lors de la détente est fonction de la variation d'entropie Δs , donc plus la détente isenthalpique s'opère sur la partie de droite du diagramme, plus la création d'entropie est grande, et donc plus les irréversibilités sont fortes. L'échangeur interne, en décalant la détente à des températures plus basses, permet de limiter, en partie, la création d'entropie de la détente.

4.6 Evolution des pertes exergetiques lors de la variation de la haute pression

Il est utile de représenter l'évolution des pertes exergetiques sur une série de mesures pour chaque régime de fonctionnement. Ceci pourra aider à comprendre la part qui revient à ces pertes dans la valeur atteinte par la pression optimale et par le COP optimal alors même que l'existence de cette pression optimale peut être expliquée indépendamment de ces pertes par irréversibilités en se fondant sur la forme particulière des isothermes supercritiques (cf partie 1.5.1).

Régime de production d'eau chaude sanitaire :

Sur la Figure 54, on représente l'évolution du COP avec la variation de la haute pression, mais aussi le rendement exergetique calculé pour ces points de mesure. En dessous de ce graphique figure la répartition des pertes exergetiques associées à ces points de fonctionnement. L'évolution de ces pertes par irréversibilités est aussi présentée sous forme graphique en Figure 55.

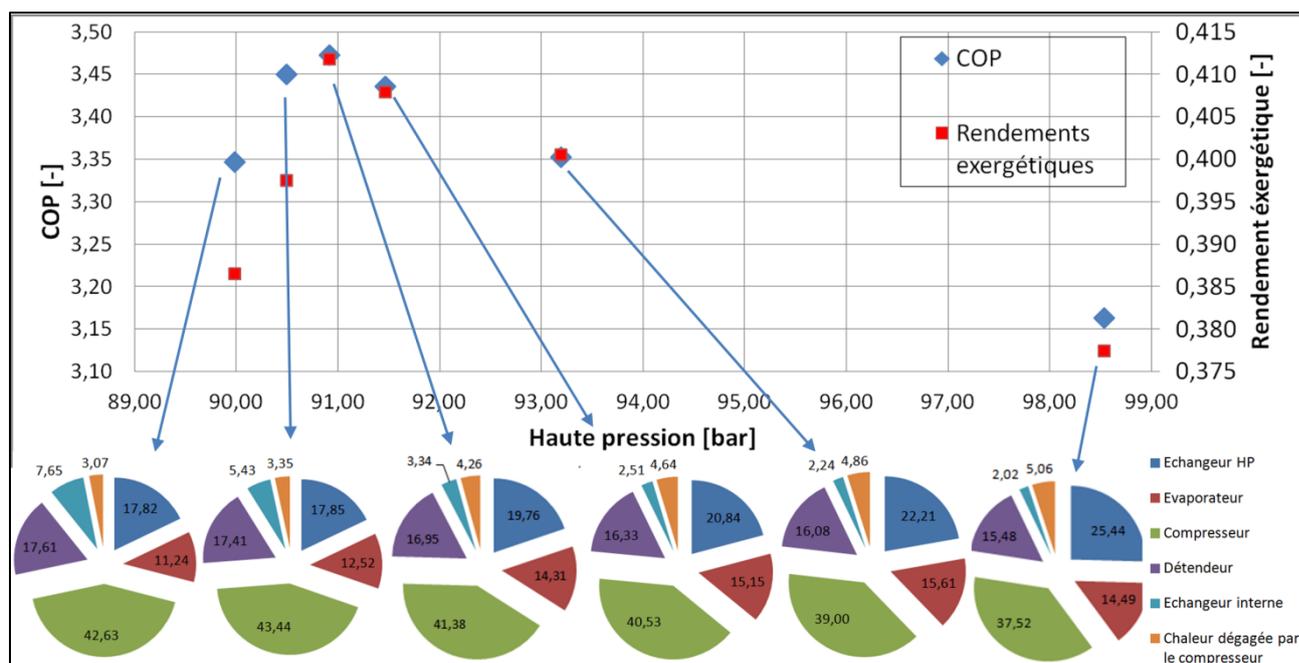


Figure 54: Répartition des pertes exergetiques lors de la recherche de la HP optimale en régime ECS (charge 850 g).

On peut ainsi observer que plus la HP est grande, plus la part des pertes exergetiques à l'échangeur HP (refroidisseur de gaz) est grande. C'est compréhensible dans la mesure où l'augmentation du niveau de haute pression engendre aussi un plus grand écart moyen de température entre l'eau et le fluide frigorigène. Concernant l'évaporateur, le phénomène est le même : l'augmentation de la HP va de pair avec une diminution sensible de la basse pression (ou pression d'évaporation). L'abaissement de la pression entraînant l'abaissement de la température d'évaporation, l'écart de température entre le fluide et l'eau glycolée augmente, donc les irréversibilités aussi.

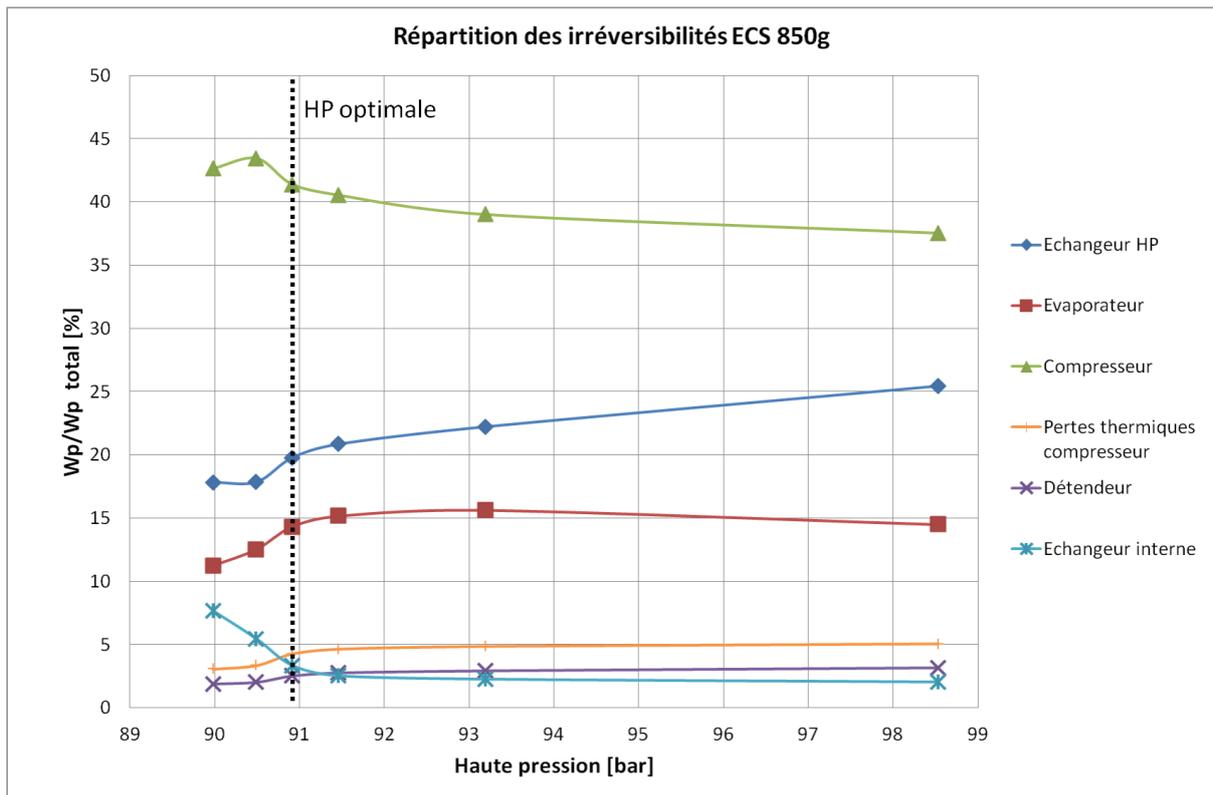


Figure 55: Répartitions des irréversibilités en fonction de la haute pression, 850 g de CO₂ pur en régime ECS.

Les pertes associées au détendeur varient assez peu (1 à 2 %). Ces faibles variations suivent les faibles variations de la température d'entrée du détendeur. Plus cette température est faible, plus la création d'entropie lors de la détente est faible, car la pente des isentropes sur un diagramme Ph est de plus en plus raide à plus basse température (ou enthalpie) comme déjà remarqué plus haut.

La part des pertes exergetiques associée à l'échangeur interne diminue avec l'augmentation de la HP. L'augmentation de la HP est concomitante avec l'augmentation de la surchauffe en sortie de l'évaporateur. Une surchauffe plus grande implique un échange moins important, car les fluides en BP et en HP présentent un écart de température plus faible et les coefficients d'échange thermique avec de la vapeur sont moins importants que pour un liquide en ébullition, donc il y a de moins en moins de puissance échangée. Avec la réduction de la puissance échangée, les pertes associées sont de plus en plus faibles en proportion des pertes totales du cycle. On peut aussi représenter (Figure 56) l'évolution du travail perdu à cet échangeur rapporté à la puissance qui y est échangée en fonction du point de fonctionnement considéré.

Les pertes liées au dégagement de chaleur par l'enveloppe du compresseur sont en augmentation avec la haute pression. C'est sans surprise puisque la température de sortie du compresseur, et donc du compresseur lui-même, s'élève avec la HP.

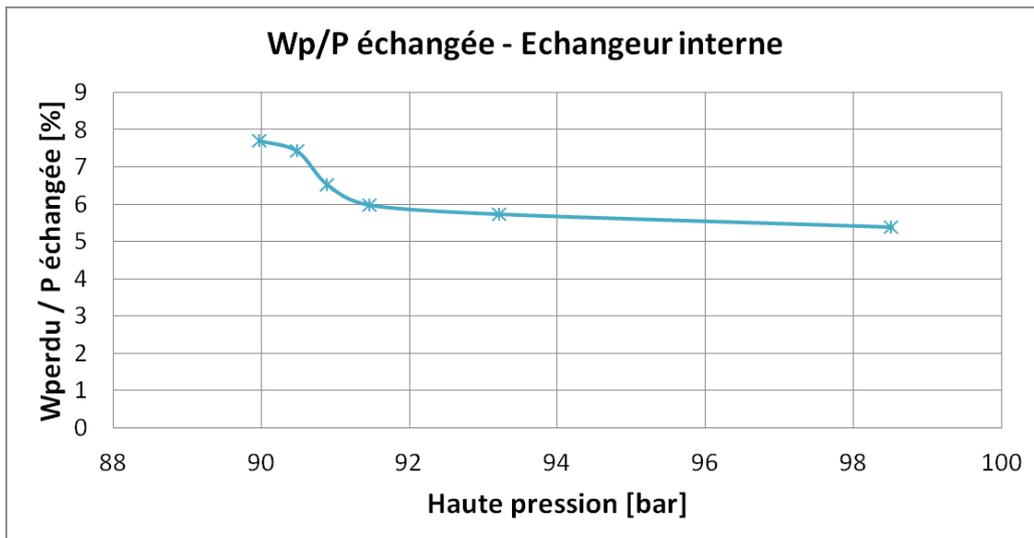


Figure 56: Travail perdu à l'échangeur interne par rapport à la puissance échangée.

Concernant la part du compresseur (Figure 55), elle semble diminuer avec l'augmentation de la HP, donc avec l'augmentation du taux de compression. C'est surprenant, mais cela provient en partie du fait de l'augmentation plus importante du travail perdu aux échangeurs avec l'augmentation de la HP, de telle sorte que la part relative au compresseur devient plus faible. Il est néanmoins à remarquer que la proportion du travail perdu par rapport au travail de compression suit la même tendance (Figure 57). Elle est maximale pour les points où la HP est la plus basse.

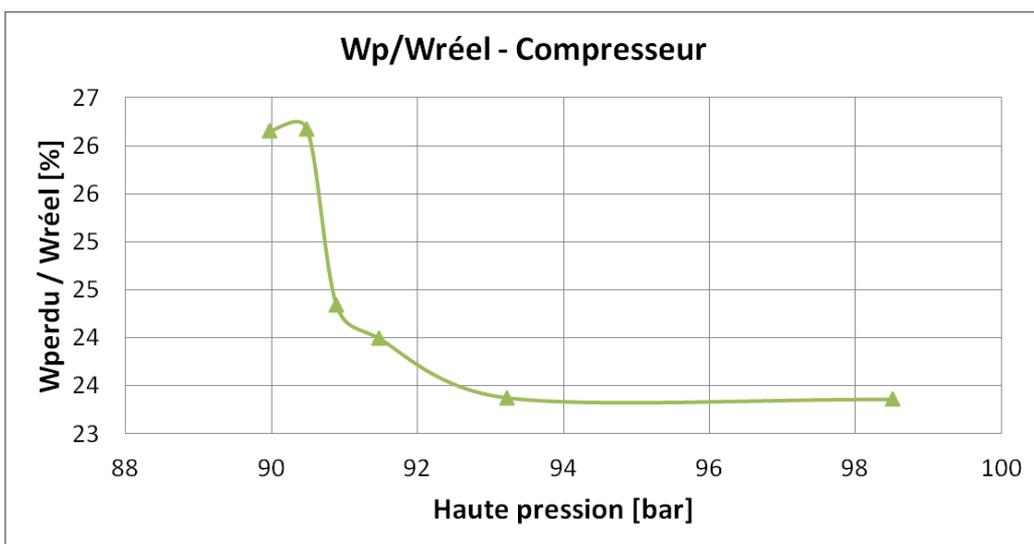


Figure 57: Travail perdu par rapport au travail de compression, au compresseur.

Régime de chauffage de l'habitat :

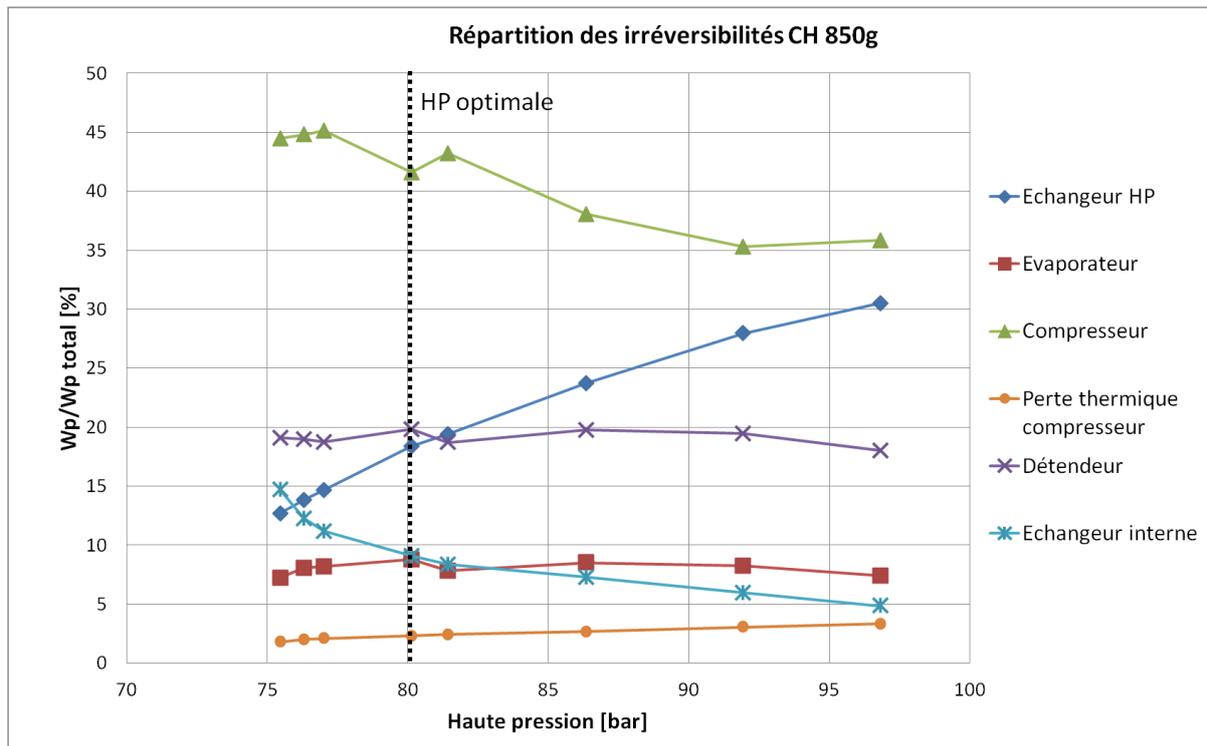


Figure 58: Répartitions des irréversibilités en fonction de la haute pression, 850 g de CO₂ pur en régime CH.

En régime chauffage, les évolutions des répartitions des pertes exergétiques (Figure 58) sont encore plus évidentes. La diminution de la HP s'accompagne d'une diminution des pertes exergétiques à l'échangeur HP, mais voit aussi l'augmentation de la part des pertes au compresseur. Les autres éléments du cycle ne montrent pas de fortes variations de leurs pertes exergétiques. Ces variations en sens inverse des pertes exergétiques à l'échangeur HP et au compresseur semblent prépondérantes dans l'explication de la haute pression optimale.

Les Figures 59 et 60 ci-dessous montrent les évolutions du travail perdu rapporté à la puissance utile de la boucle thermodynamique (W_{perdu} / P_{utile}), pour les régimes ECS et CH avec une charge de 850 g de CO₂. Ainsi, les valeurs considérées sont comparables d'un régime à l'autre.

On retrouve sur ces graphes les réductions des pertes à l'échangeur HP avec la réduction de la HP. Cette présentation des pertes montre aussi que l'abaissement de la HP réduit les pertes de l'évaporateur, car la BP monte légèrement avec la réduction de la HP. Les températures du CO₂ sont alors plus proches de celles de l'eau glycolée, engendrant moins d'irréversibilités. Les pertes associées à l'échangeur interne sont peu significatives et changent toujours principalement avec le niveau de surchauffe (ou diminution du titre de vapeur en sortie d'évaporateur si la surchauffe est nulle), ie avec le niveau de puissance thermique qui y est échangée.

Le travail perdu total rapporté à la puissance utile présente bien un minimum correspondant à la HP optimale de la pompe à chaleur dans ce régime de fonctionnement.

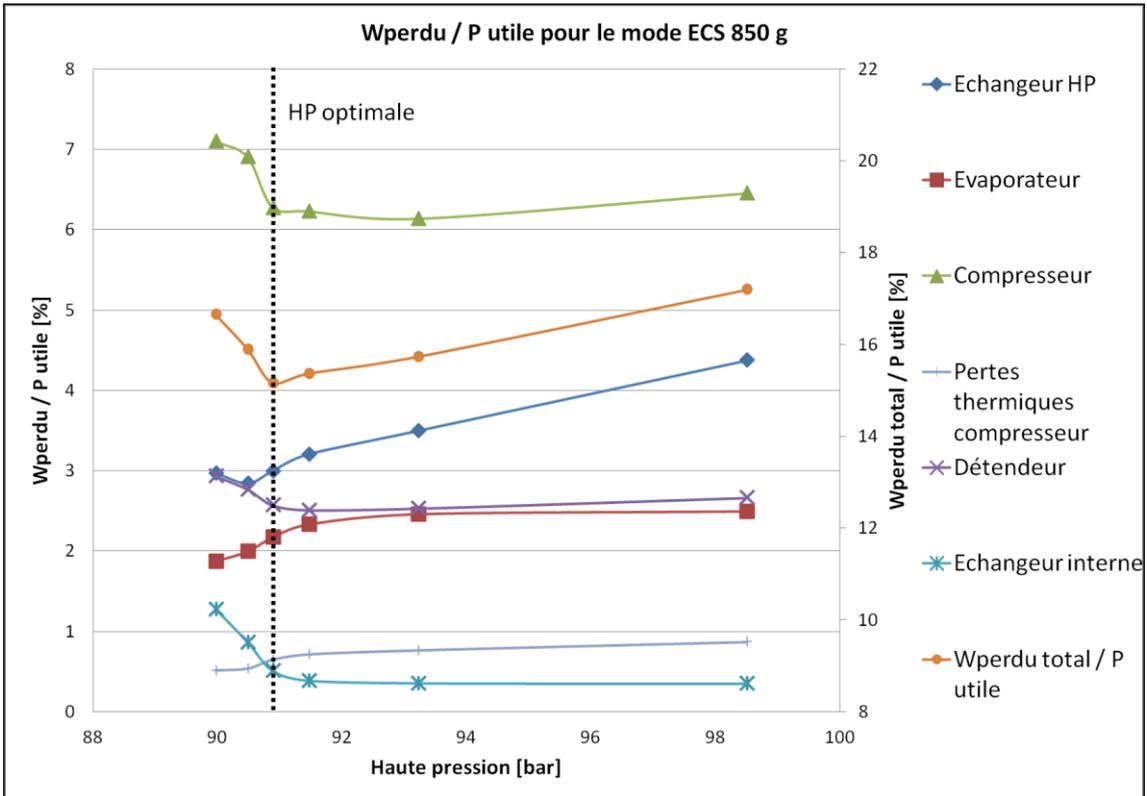


Figure 59: Evolution du travail perdu par rapport à la puissance utile de la PAC, en fonction de la haute pression, pour 850 g de CO₂ pur en régime ECS.

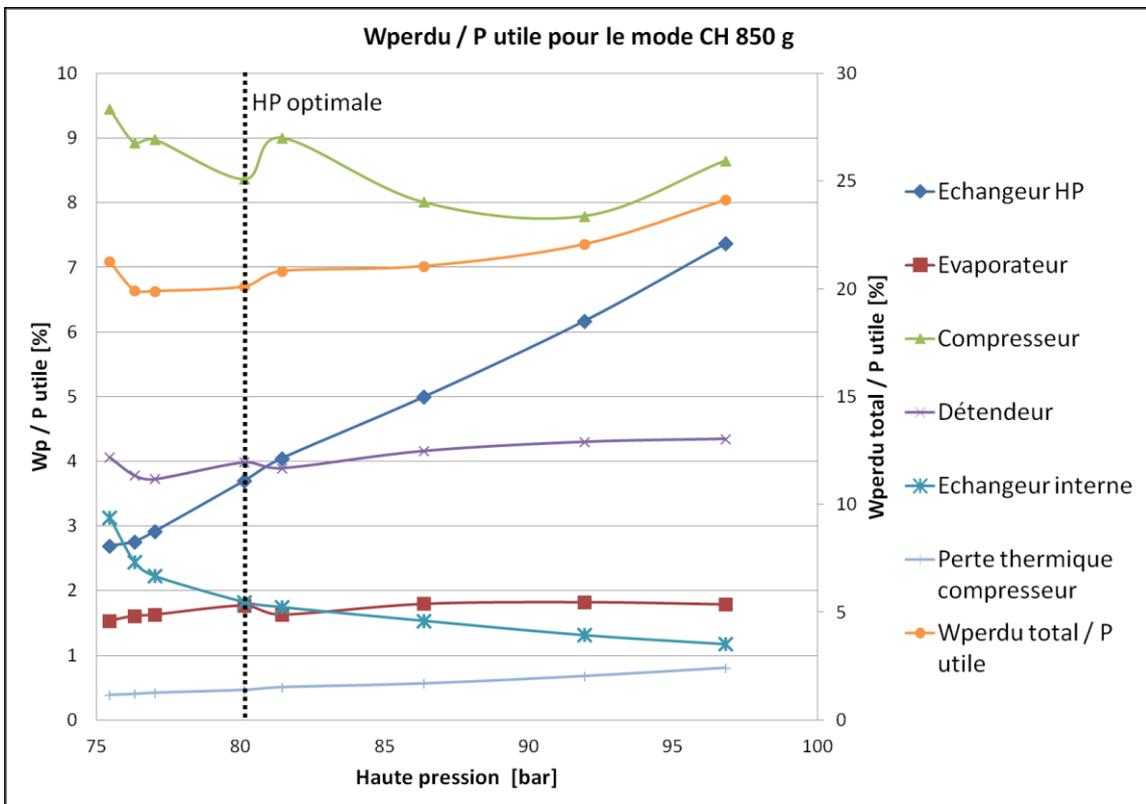


Figure 60: Evolution du travail perdu par rapport à la puissance utile de la PAC, en fonction de la haute pression, pour 850 g de CO₂ pur en régime CH.

Le point de fonctionnement optimal peut être interprété comme un compromis, aux yeux de l'analyse exergetique. La réduction du niveau de la haute pression voit d'une part, la diminution des pertes exergetiques relatives aux échangeurs (refroidisseur de gaz et évaporateur) et d'autre part l'augmentation des pertes issues de la compression. On retrouve ici le raisonnement similaire qui est suivi en énergetique lors de la recherche de la performance maximale du cycle transcritique (partie 1.5.1), où l'on cherche à augmenter la puissance échangée aux sources chaudes et froides, sans trop augmenter la puissance nécessaire au processus de compression.

Conclusion chapitre 4

La boucle expérimentale a été testée au CO₂ pur. La charge de fluide frigorigène introduite a une forte incidence sur le domaine de fonctionnement de la pompe à chaleur. S'il n'y a pas assez de fluide frigorigène, il n'est pas toujours possible d'atteindre une haute pression optimale. En conséquence, les régimes de hautes températures ne sont pas atteignables. A l'inverse, si la quantité de fluide frigorigène est trop importante, il ne sera pas possible de descendre suffisamment bas en pression du côté HP sans risquer d'introduire du liquide à l'entrée du compresseur.

Plusieurs charges de CO₂ pur ont été effectuées, et la haute pression optimale a été recherchée pour les deux modes de fonctionnement.

Le COP maximal en régime d'eau chaude sanitaire est de 3.45 ± 0.05 , pour une HP optimale de 91 bar.

Le COP maximal en régime chauffage est de 3.2 ± 0.1 , pour une HP optimale de 80 bar.

Un point de fonctionnement optimal pour chacun des régimes a fait l'objet d'analyses exergetiques. Un point de fonctionnement optimal, pour un régime de fonctionnement donné, résulte d'un compromis entre la réduction des pertes exergetiques aux échangeurs et l'augmentation des pertes au compresseur. Pour les deux régimes étudiés, les analyses exergetiques montrent que les potentiels d'amélioration de la machine proviennent, par ordre d'importance, de la compression, de la détente, puis de l'échange thermique du côté de la haute pression.

Dans la suite de cette étude (chapitre 6), nous discuterons de l'impact de l'addition de composés au CO₂ sur les performances de cette machine, avec l'approche énergetique classique de mesure du COP, mais aussi, lorsque les propriétés thermodynamiques des mélanges sont connues, via l'approche exergetique.

Le chapitre 5 se consacre à la méthode de mesure de la composition du mélange circulant dans la boucle expérimentale.

5

COMPOSITION CIRCULANTE DU FLUIDE

5 Composition circulante du fluide

La mesure de la composition circulante est nécessaire lors de l'étude de mélanges zéotropiques. La composition du fluide frigorigène dans la phase liquide est différente de la composition de la phase vapeur. En conséquence, la composition circulante évolue selon les proportions de liquide et de vapeur dans la boucle, donc selon les températures et régimes de fonctionnement. Les caractéristiques du fluide, telles que le point critique de mélange, les enthalpies et les glissements de température lors des changements de phase, sont fortement dépendantes de la composition. Par ailleurs, il a été montré que la composition circulante diffère de celle introduite dans la machine car les espèces chimiques du mélange, selon leur volatilité, peuvent être plus ou moins stockées dans les phases liquides du fluide (J. H. Kim et al. 2007).

Cette partie de l'étude commence par la description des dispositifs des deux techniques de mesure de composition utilisées ici, à savoir la chromatographie en phase gazeuse (GC) et la spectroscopie proche infrarouge. La première technique est intrusive car elle requiert l'analyse d'un échantillon de fluide prélevé sur la machine, tandis que la deuxième technique, optique, ne perturbe pas la machine. En revanche, le traitement statistique que nous avons choisi demande un travail amont de mise au point et de calibration relativement important.

La suite de ce chapitre présente la mise au point de la méthode optique, en partant de la description des données d'entrée (spectres), leur traitement, l'algorithme de régression et la description des modèles liant les concentrations du mélange aux données spectrales. Une évaluation de la précision des modèles sera présentée et des pistes d'améliorations possibles seront proposées.

5.1 Dispositifs de mesure de la composition du fluide frigorigène

5.1.1 Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie est une technique de séparation des composés chimiques. Les composés en circulation dans un milieu généralement poreux sont plus ou moins retenus dans leur progression, en fonction de leur affinité avec le milieu. Dans le cas présent, il s'agit de séparer des composés gazeux issus de notre mélange de fluide frigorigène, afin de les quantifier. Des échantillons sont prélevés via l'ouverture brève d'électrovannes Rolsi® qui laissent échapper un petit volume de fluide. Ici les échantillons prélevés sont de l'ordre de quelques centaines de μl de gaz à pression atmosphérique. L'électrovanne est elle-même chauffée pour vaporiser l'échantillon si nécessaire. L'échantillon circule dans une ligne de transfert, chauffée elle aussi pour éviter la condensation des produits qui risqueraient alors de l'obstruer et de fausser la mesure. Un flux d'hélium (gaz vecteur) entraîne l'échantillon jusqu'à la colonne de séparation dans le chromatographe. Cette colonne est remplie d'un matériau poreux capable de séparer le CO_2 , le propane, l'éthanol et un certain nombre d'autres espèces. La séparation est temporelle. Elle s'opère du fait que ces différentes espèces chimiques ne mettent pas le même temps à transiter à travers le matériau poreux de la colonne.

Les éléments principaux de cette technique sont visibles en Figure 61.



Figure 61: Principaux éléments du dispositif d'analyse par chromatographie gazeuse.

En sortie de la colonne de séparation, les composés passent à travers un détecteur. Il en existe plusieurs types. Nous utilisons ici un capteur TCD (Thermal Conductivity Detector), intégrant un pont de Wheatstone. Ce détecteur est composé de deux canaux en parallèle dans lesquels circule le gaz vecteur (hélium). Le premier canal sert de référence et n'est alimenté qu'en gaz vecteur, tandis que le deuxième canal est placé en sortie de la colonne de séparation. Les composés mélangés au gaz vecteur en changent la conductivité thermique, et ainsi leur passage dans le deuxième canal du détecteur déséquilibre le pont de résistances. En effet, le changement de conductivité du gaz en circulation modifie l'échange thermique avec la résistance, ce qui influe indirectement sur la température d'équilibre du filament résistant et in fine sur la résistance de ce filament. Le passage d'un composé est alors détecté comme un pic de tension, tel que présenté dans le chromatogramme ci-après (Figure 62).

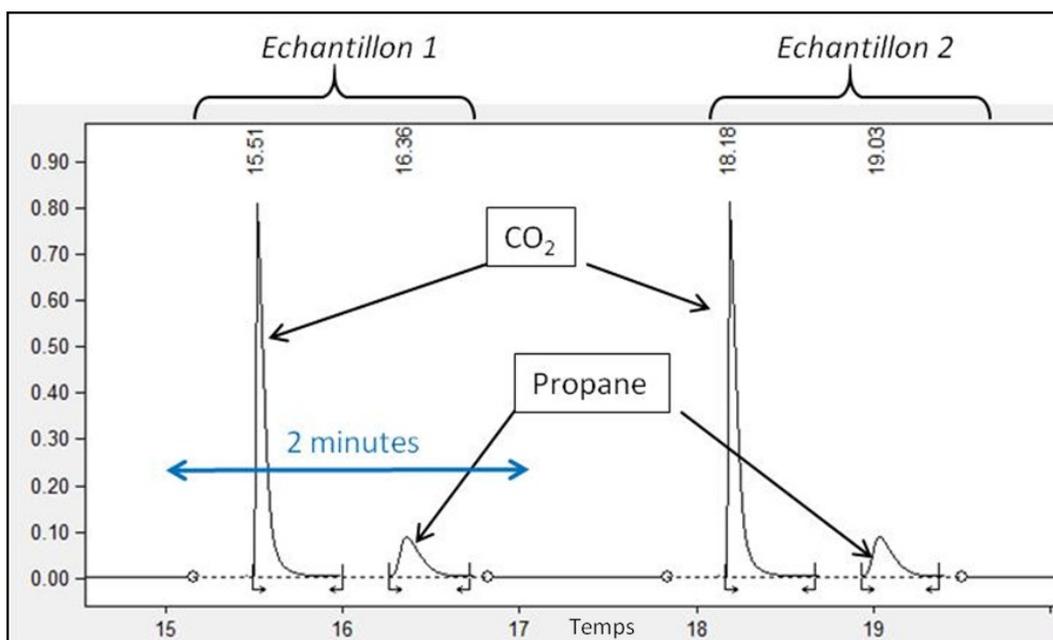


Figure 62: Chromatogramme de deux échantillons successifs d'un mélange CO₂ et Propane.

L'aire du pic est fonction de la quantité de matière (en nombre de moles). Plus l'aire du pic est grande, plus la quantité de matière de l'espèce détectée est grande.

Ainsi, il faut étalonner le chromatographe afin de déterminer la relation entre l'aire des pics et la quantité de matière de chaque espèce chimique. Cet étalonnage se fait par injection de quantités connues de composés purs. Nous utilisons des seringues gaz pour maîtriser le volume de gaz injecté et connaissons la pression et température ambiante, pour remonter à la quantité de matière via la loi des gaz parfaits, suffisamment précise à température et pression ambiante. La veille de l'étalonnage,

les gaz purs étaient chargés en basse pression (1 à 3 bar relatifs) dans une bouteille de petite contenance, conservée à température ambiante. Ainsi, nous faisons l'hypothèse que la température de l'échantillon injecté était égale à la température ambiante du moment. La procédure de manipulation du chromatographe et de son étalonnage est disponible en annexe 4. Il convient d'être méticuleux dans la manipulation de la seringue, en la rinçant plusieurs fois avec le composé pur et en positionnant précisément le piston derrière une loupe. Les résultats des étalonnages sont disponibles en Figures 63, 64 et 65.

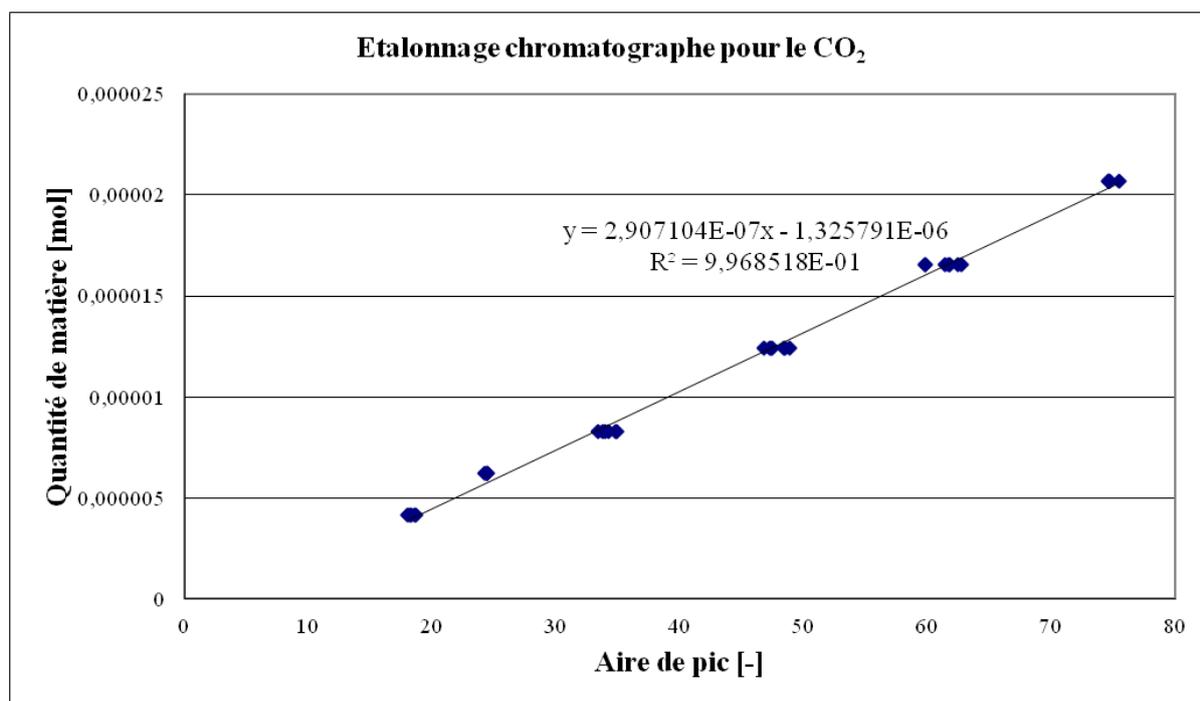


Figure 63: Etalonnage du chromatographe pour le CO₂ (seringue 1000 µl).

L'étalonnage du chromatographe pour le CO₂ a été conduit en utilisant une seringue de 1000 µl car le CO₂ est le composé majoritaire dans le cadre de cette étude et donc les aires de pics du CO₂ seront grandes. Sur l'ensemble des points de l'étalonnage pour le CO₂, l'écart moyen observé entre la droite de régression et les points est de 0,3 % avec un écart maximal de 7,5 %.

La droite de régression ne passe pas par l'origine. Cela est dû à la seringue elle-même, pour laquelle il existe un écart entre le volume injecté et celui indiqué au piston. Il y a donc un écart systématique dont on peut estimer qu'il se traduit par un décalage de la courbe. On peut notamment avancer que le volume de l'aiguille n'est pas nul et que son contenu est partiellement envoyé au chromatographe lors de l'échauffement de l'aiguille dans l'injecteur chauffé à 160 °C. Comme dans la suite de l'étude les échantillons ne seront pas injectés par l'intermédiaire d'une seringue, la constante de la droite de régression n'est pas conservée.

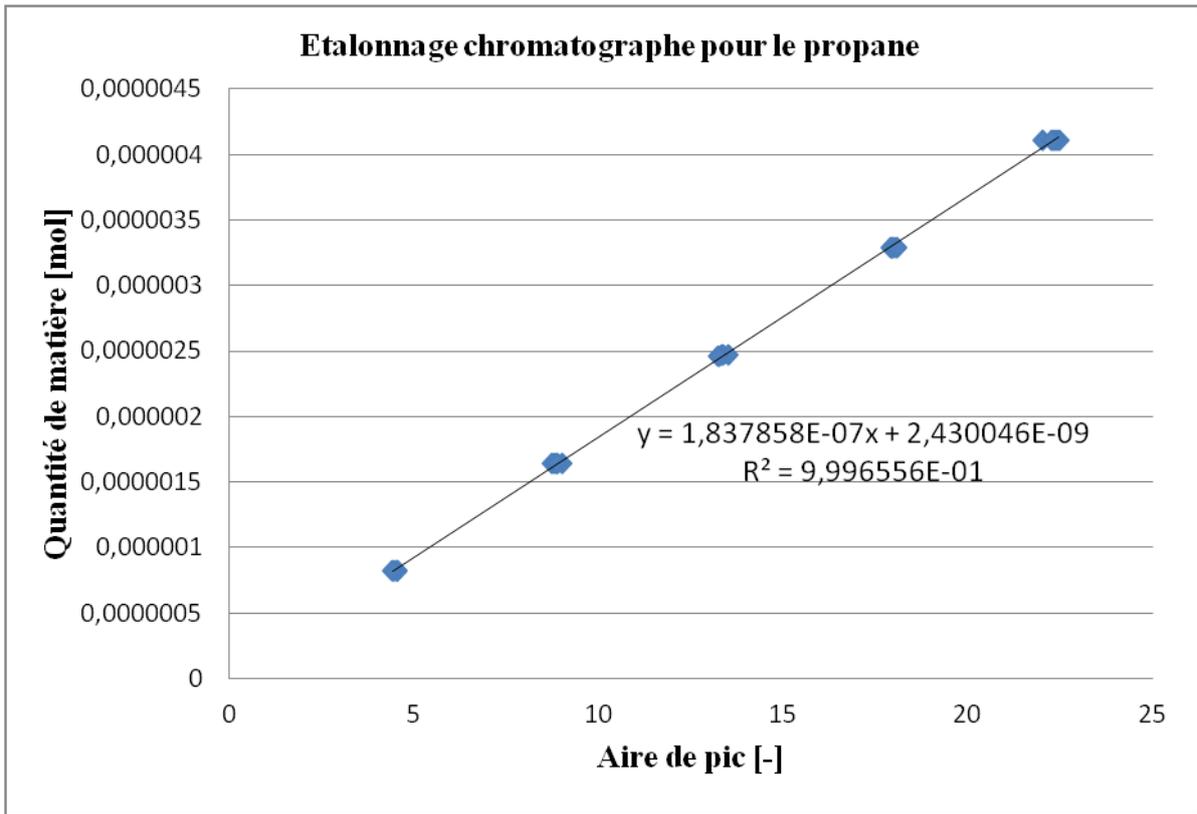


Figure 64: Etalonnage du chromatographe pour le propane (seringue 100 µl).

Pour le propane, la dispersion des points de l'étalonnage est moins grande que pour le CO₂, du fait de l'utilisation d'une seringue de volume plus faible et avec un déplacement du piston équivalent. L'écart maximal entre les mesures et la droite de régression est de 2,5 %.

Pour l'étalonnage du chromatographe au R-1234yf (Figure 65), l'écart maximal est de 2,7 %.

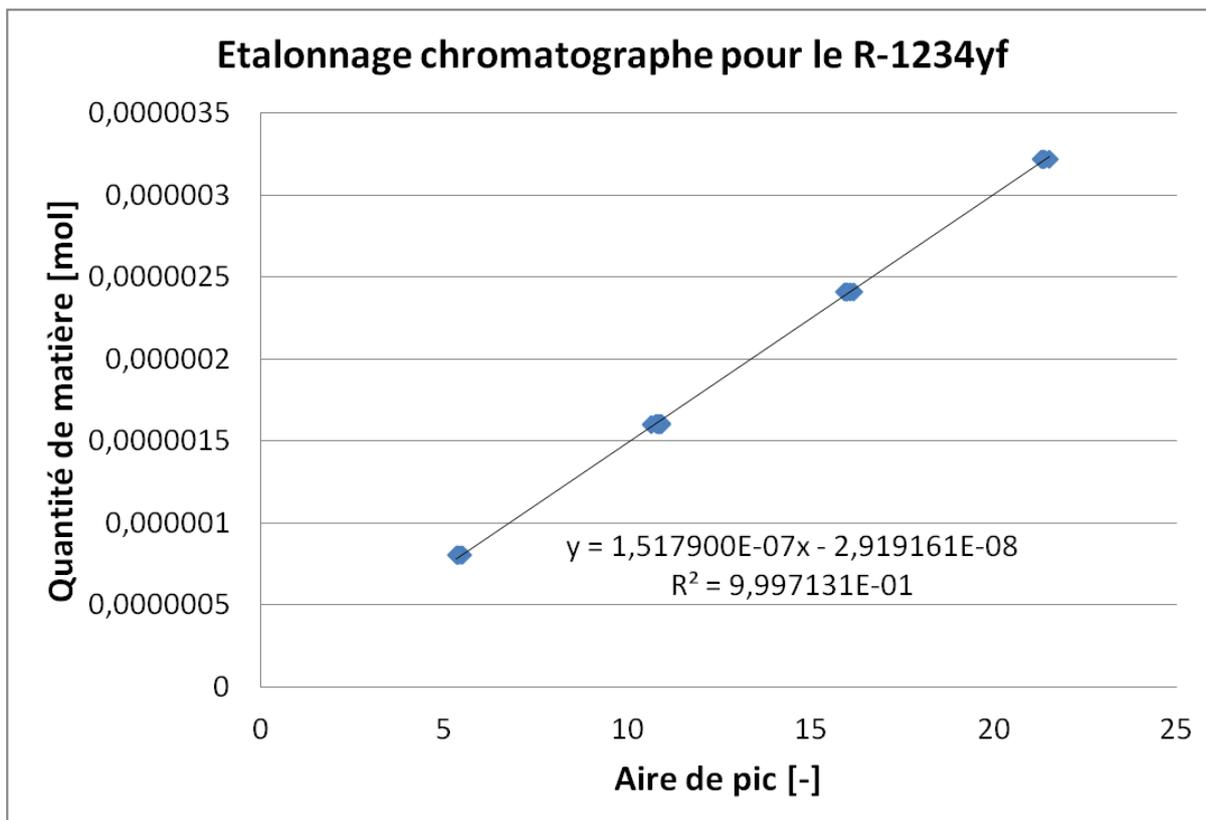


Figure 65: Etalonnage du chromatographe pour le R-1234yf (seringue 100 µl).

Dans le cadre de cette application, la chromatographie en phase gazeuse est utile pour analyser la composition circulante lorsque la machine fonctionne en régime stabilisé. On effectue plusieurs échantillonnages du fluide, afin de purger le capillaire de prélèvement (Figure 66) du mélange qui pourrait s'y trouver stocké et qui ne serait pas exactement dans les conditions du fluide circulant.



Figure 66: Capillaire de prélèvement d'échantillon entre le tube de la pompe à chaleur et la vanne d'échantillonnage.

Lorsque les pics se répètent, c'est-à-dire qu'ils ont une aire qui ne varie plus à l'écran, alors nous analysons un échantillon représentatif du fluide en circulation (en régime stabilisé de la pompe à

chaleur). On peut voir sur le chromatogramme ci-dessous (figure 67) qu'il faut attendre le 3^{ème} échantillon pour purger le capillaire de prélèvement et que l'analyse se répète (pics identiques).

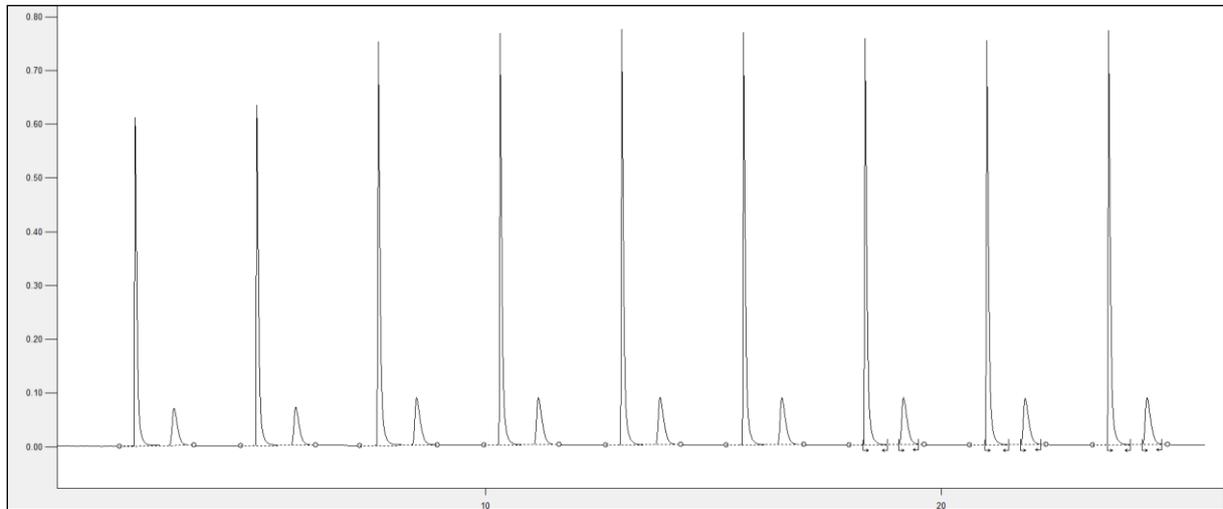


Figure 67: Chromatogrammes successifs pour analyse du fluide en circulation.

Les fiches pratiques d'utilisation du chromatographe et la procédure de manipulation des données sont disponibles en annexes 4 et 5. Ces fiches ont été faites afin de limiter les variations dans la façon de faire les mesures et les réglages du chromatographe. En effet, le mode opératoire doit être strictement identique lors de l'étalonnage de la technique et lors de tous les relevés expérimentaux. Une séquence de manipulations effectuées différemment fausserait la mesure.

5.1.2 Dispositif de spectrométrie proche infrarouge

Il s'agit de pouvoir relever les spectres d'absorption proche infrarouge du fluide en circulation, en plusieurs localisations de la boucle expérimentale. Des cellules optiques sont raccordées sur les tubes entre les composants de la pompe à chaleur (Figure 68). Ces cellules optiques sont des portions de tubes équipés de hublots et de lentilles permettant de faire passer un faisceau lumineux acheminé par des fibres optiques à travers le fluide en circulation. Elles sont positionnées aux localisations suivantes :

- Cellule n°2 : En sortie du compresseur
- Cellule n°3 : En entrée du détendeur
- Cellule n°4 : Sur la phase vapeur en sortie du détendeur
- Cellule n°5 : Sur la phase liquide en sortie du détendeur
- Cellule n°6 : A l'aspiration du compresseur

La cellule n°1, contenant de l'air, sert de cellule de référence pour le background (signal lumineux témoin, sans échantillon à analyser) nécessaire à l'obtention de mesures d'absorbances avec les autres cellules.

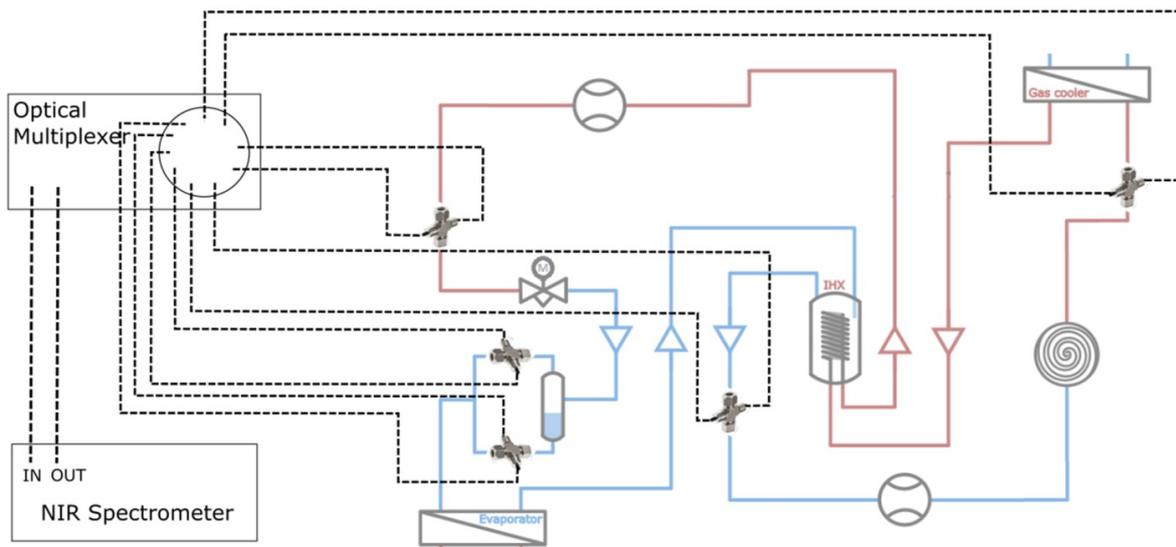


Figure 68: Schéma du dispositif optique pour analyse de composition installé sur le banc.

Le dispositif utilisé (Figure 69) est un spectromètre à transformée de Fourier proche infrarouge Frontier (de marque Perkin Elmer). Il est équipé de sa propre source lumineuse et d'un accessoire permettant la connexion de deux fibres optiques. Les fibres optiques transmettent la lumière jusqu'aux cellules optiques où circule le fluide frigorigène. La lumière transmise retourne ensuite au spectromètre pour analyse. Un multiplexeur optique, de marque Avantes, permet de choisir la cellule avec laquelle travailler.

Spectromètre proche infrarouge



Multiplexeur optique



Cellule optique

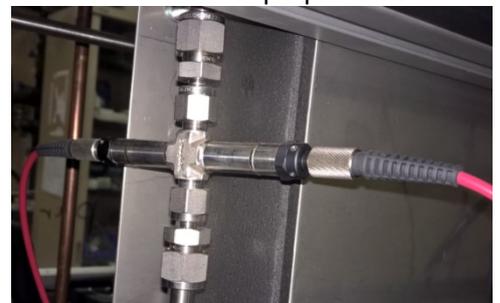


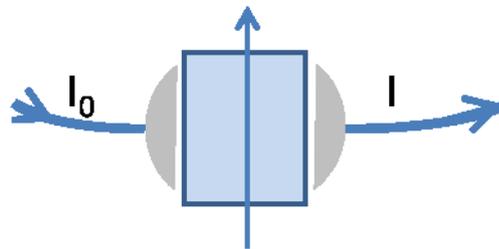
Figure 69: Principaux éléments du dispositif optique de mesure de composition.

5.2 Principe général de la méthode optique de mesure de composition

5.2.1 Spectres proche infrarouge

Les données d'entrée pour mesurer la composition circulante du fluide sont des spectres d'absorption (Figure 70), où l'absorbance est tracée en fonction du nombre d'onde de la lumière. Les radiations des différentes fréquences qui composent un faisceau lumineux sont plus ou moins absorbées par les vibrations des liaisons intramoléculaires du milieu qu'il traverse. On est capable de mesurer l'absorbance d'un milieu, en fonction des fréquences qui composent la lumière. L'absorbance A (à une fréquence donnée) se définit comme le logarithme du rapport de l'intensité lumineuse après absorption I à l'intensité lumineuse incidente I_0 . Elle dépend de la fréquence de la lumière incidente, de la capacité des composants du milieu à l'absorber et des concentrations de ces composants (nombre de moles par unité de volume). Plus un composé est présent par unité de volume, plus il absorbera la lumière sur les fréquences qui correspondent à celles de ses liaisons intramoléculaires.

$$A = -\text{Log}_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right)$$



Ici, nous travaillons non pas avec les fréquences des ondes lumineuses mais avec leurs nombres d'onde σ (cm^{-1}), qui représentent le nombre d'oscillations de l'onde dans une unité de longueur.

Avec :

- σ : Nombre d'onde (cm^{-1})
- λ : Longueur d'onde (m)
- ν : Fréquence (Hz)
- c : Vitesse de la lumière (m/s)

Le domaine fréquentiel utilisé ici est celui du proche infrarouge, qui comprend les nombres d'onde de 4500 à 10000 cm^{-1} (soit 1 à $2,2$ microns de longueur d'onde). Les pics d'absorption ne sont pas forcément des pics fins. Certains peuvent s'étaler sur de grands domaines de nombre d'onde. Les fréquences des vibrations des liaisons moléculaires sont décalées par des chocs et des interactions qui contraignent les mouvements des molécules et leurs vitesses. Les chocs intermoléculaires réduisent la durée de vie des vibrations et elles ne sont alors plus visibles dans le spectre sous la forme d'un pic de Dirac, mais plutôt comme un profil de Lorentz (source: cours sur les méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, école des mines de Saint-Etienne). Cet effet est d'autant plus prononcé que la densité est grande (donc les chocs plus nombreux et fréquents). A cela s'ajoute l'effet Doppler dû aux vitesses des molécules. Ce phénomène répartit l'absorption sur une plage de fréquences. Ceci a pour conséquence l'élargissement et l'affaissement des pics car l'élévation de la température du milieu rend les déplacements des molécules plus rapides, augmentant ainsi l'effet Doppler, affaissant et élargissant davantage les pics. De même, une augmentation de la pression (donc de la densité) augmente l'occurrence des chocs intermoléculaires et provoque également l'élargissement des pics.

Le spectre est alors une image des espèces présentes dans le milieu, mais il possède également une information sur les interactions entre espèces chimiques (Friedrich and Schneider 1989). En effet, il arrive que l'interaction entre deux molécules modifie les mouvements intramoléculaires de l'une d'entre elles (ou les deux). Cela décale les fréquences de vibration ou supprime certains pics (en bloquant un mouvement par exemple) ou en rajoute en initiant un nouveau mode de vibration. Au final, le spectre d'absorption d'un mélange n'est généralement pas une simple addition des spectres des corps purs.

Loi de Beer-Lambert :

Lorsque le spectre d'un mélange de composés est proche de la somme des spectres de chaque composé et sans recouvrement des pics d'absorption, on peut envisager d'utiliser une méthode simple basée sur la loi de Beer-Lambert. Cette loi lie l'absorbance A à la concentration C , via un coefficient d'extinction molaire ε_λ à la longueur d'onde λ et une distance de parcours de la lumière dans l'échantillon l .

$$A = \varepsilon_\lambda * l * C$$

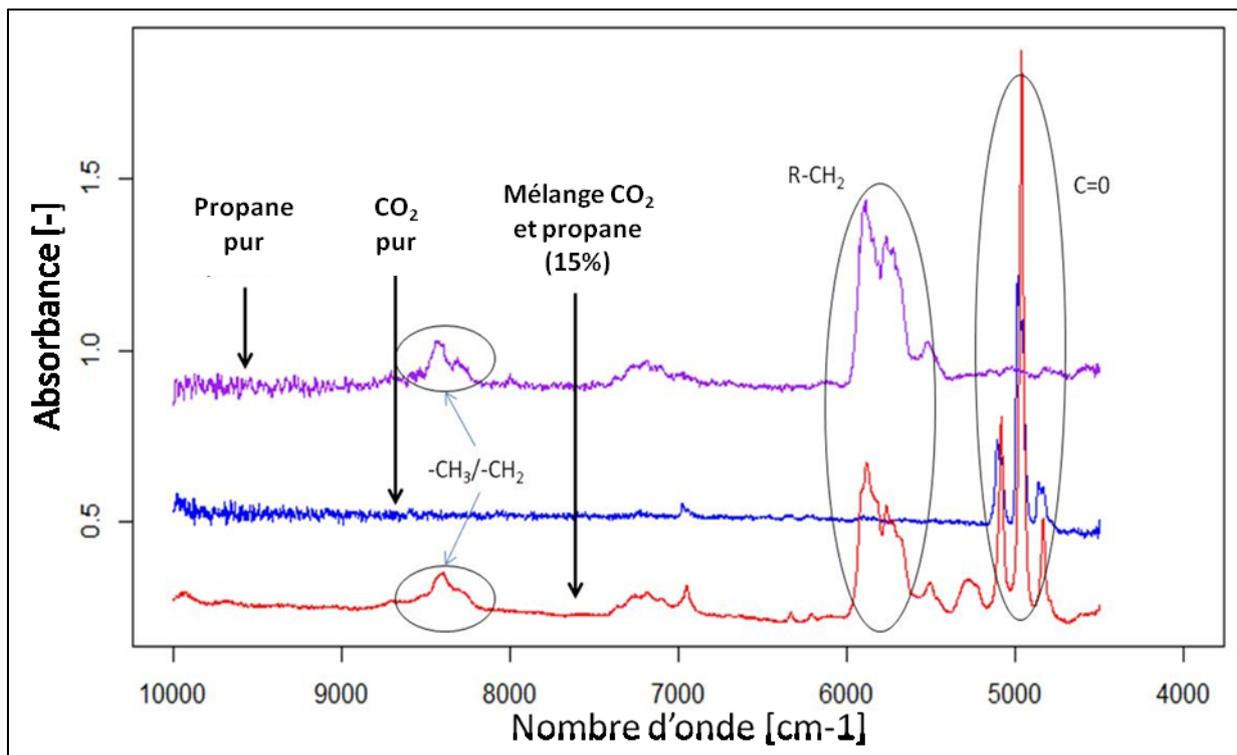


Figure 70: Spectres d'absorption pour le CO₂ pur, propane pur et un mélange des deux.

Sur les spectres d'absorption ci-dessus, on retrouve les liaisons spécifiques au CO₂ (C=O) et au propane (R-CH₂ et -CH₃/-CH₂). Ces liaisons spécifiques ont été identifiées via la table ci-dessous (Dias et al. 2002). Au vu des spectres de la Figure 70, pour les mélanges de CO₂ et de propane, nous avons quatre massifs distinctifs, dont trois pour le propane.

Tableau 12: Bandes d'absorption caractérisées par groupes chimiques (Dias et Al. 2002).

Wavelength nm {cm ⁻¹ }	Observed Peaks	Assignment [observation]
1250 {8000}	1	2nd overtone [characteristic of -CH ₂ - and CH ₃ - groups]
1340 {7460}	-	Probably a combination [characteristic of terminal olefin methylene group]
1400 {7142}	2	Free OH, 1st overtone
1420 {7042}	3	Combination ν_{CH}^* + [-CH ₂ - , CH ₃ - groups]
1450–1490 {6896–6711}	-	Bound OH, 1st overtone [superimposed to ν_{CO} , 3rd overtone]
1760 {5681}	4	1st overtone [characteristic of -CH ₂ - groups]
1800–1920 {5555–5208}	5	Free OH, combination
2020 {4950}	6	Probably a combination [characteristic of terminal olefin methylene group]
2080–2140 {4807–4672}	6	Combination ν_{CH}^* + [characteristic of terminal olefin methylene group O - CH = CH ₂ . Region of ν_{OH} combination band of alcohols]
2150–2200 {4651–4545}	6	Combination ν_{CH} + [characteristic of (cis) internal insaturation]
2240 {4464}	7	Combination ν_{CH} + [characteristic of CH ₃ - groups]
2300–2480 {4347–4032}	7 and 8	Combination ν_{CH} + [characteristic of -CH ₂ - groups]

* ν_{CH} stands for all possible combination modes of CH bonds, including symmetric and asymmetric vibration, stretching, rotation, torsion.

A présent que nous sommes capables d'obtenir les spectres d'absorption du fluide de travail, il faut pouvoir les relier aux concentrations des composés. En chimimétrie, pour des mesures de concentration dans des milieux peu soumis aux changements de pression et de température et pour lesquels on mesure l'absorbance, il est courant d'utiliser la loi de Beer-Lambert. Or, ici, nous recueillons des pics dont la forme et la position varient avec les conditions de pression, température et avec les interactions inter-espèces. La relation de proportionnalité à une fréquence donnée n'est alors pas toujours vérifiée. Il est en revanche possible d'appliquer la loi de Beer-Lambert à l'intégrale des pics d'absorptions. Cette méthode devient particulièrement délicate lorsque les pics de plusieurs espèces chimiques se recouvrent. Par exemple, pour les mélanges CO₂ et éthanol (Figure 71), les pics du CO₂ sont en partie superposés au massif des R-OH combinés (entre 4600 et 5200 cm⁻¹). Ainsi, il nous faut non pas analyser l'absorbance à une fréquence donnée, mais l'ensemble du spectre, pour pouvoir tenir compte de la variation de la forme des pics. Les spectres enregistrés ici sont composés de 5500 points (nombres d'ondes). Nous avons remarqué que les pics d'absorption du CO₂ et du propane ne se recouvrent pas (Figure 70) et que donc nous pouvons a priori appliquer la loi de Beer-Lambert pour remonter aux concentrations. De même, les pics du CO₂ et du R-1234yf sont suffisamment distincts les uns des autres (Figure 72).

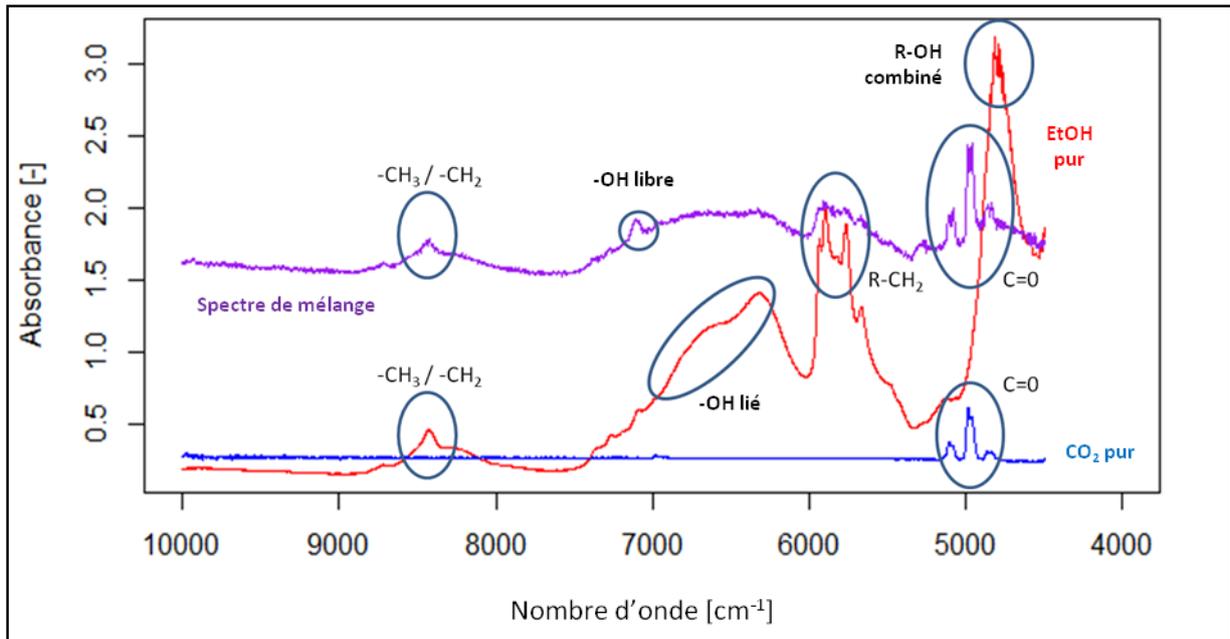


Figure 71: Spectres d'absorption pour le CO₂ pur, l'éthanol pur et un mélange des deux.

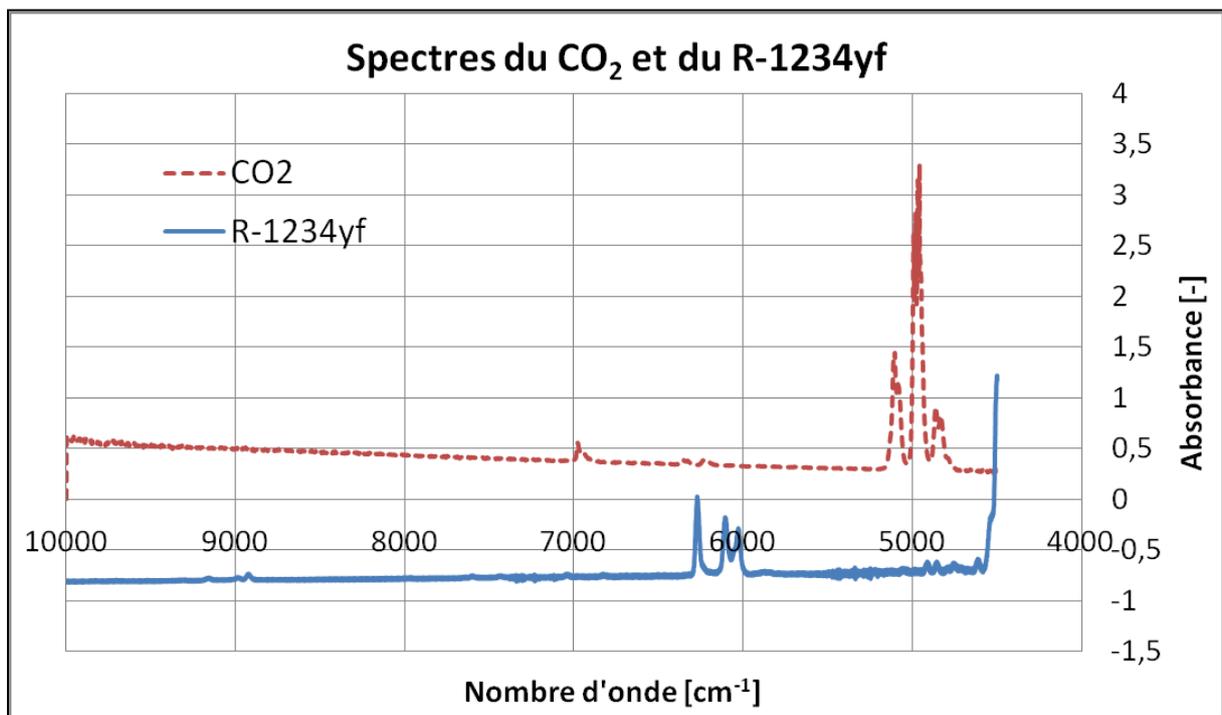


Figure 72: Spectres d'absorption pour le CO₂ et le R-1234yf purs.

Les spectres en tant que tels sont difficiles à interpréter, car ils ne changent pas seulement en fonction des concentrations, mais aussi en fonction des pressions et températures comme on peut le voir sur la Figure 73. On remarque sur les spectres de gauche que le changement de pression change la forme des pics. Sur les spectres de droite, le changement de température est aussi visible sur la forme du pic à 5100 cm⁻¹. La variation d'amplitude est ici imputable en partie au fait que les cellules optiques ne sont pas les mêmes (cellules n°2 et n°5). Les fibres optiques n'ont pas les mêmes trajets sur le banc, donc n'ont pas les mêmes courbures. Ainsi ces deux spectres ne possèdent pas la même ligne de base (signal obtenu lorsque l'absorbance de l'échantillon est nulle) et les trajets différents

des fibres optiques modifient l'intensité du signal lumineux incident I_0 (car les courbures des fibres modifient leur capacités de transmission) et donc l'amplitude des pics.

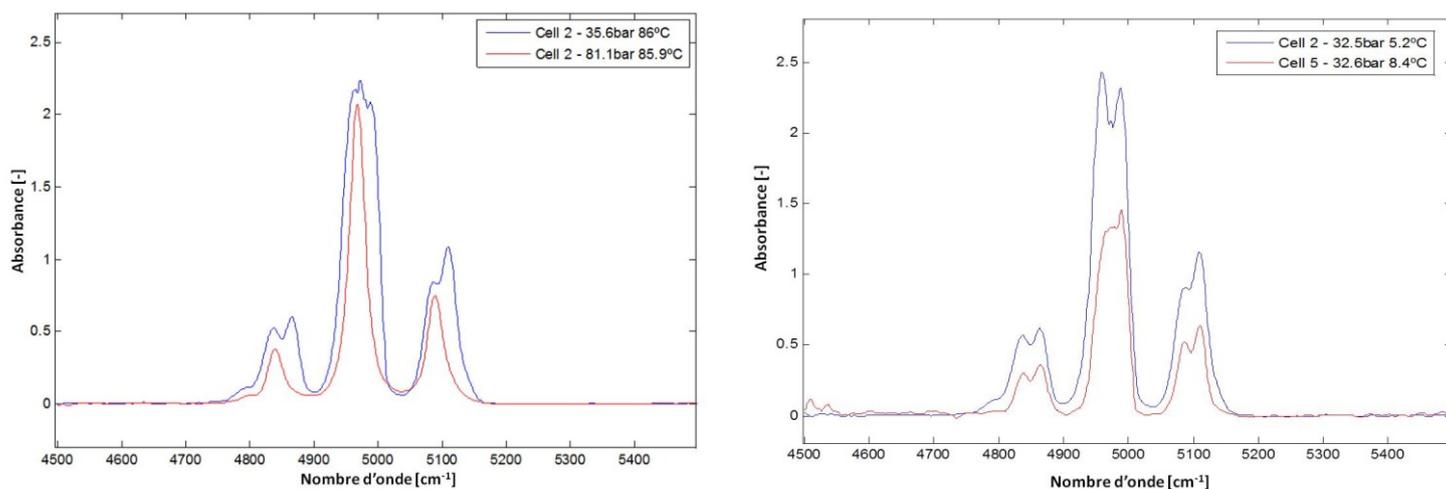


Figure 73: Influences de la pression et de la température sur le spectre du CO₂ pur.

Du fait des recouvrements possibles des pics de plusieurs espèces, des variations de formes et de positions des pics, une méthode statistique permettant l'analyse d'un très grand nombre de variables est utile. Nous avons ainsi préféré ne pas appliquer de méthode utilisant la loi de Beer-Lambert pour nous concentrer sur une autre méthode, dont notre équipe n'avait pas l'expérience, mais qui pouvait s'avérer utile dans le cas probable de l'étude de mélanges où la loi de Beer-Lambert n'est justement pas applicable facilement.

5.2.2 Démarche statistique suivie

Il n'a pas été possible d'appliquer un plan expérimental avec analyse en composantes principales (ACP) pour déterminer des concentrations. Les plans d'expériences tels que ceux décrits dans la méthode Taguchi (Sabre 2007) requièrent de travailler avec des variables pilotables, indépendantes et dont on peut obtenir les valeurs centrales des gammes explorées. Or, on ne peut pas maîtriser en même temps les variables telles que les compositions, concentrations, pressions et températures des mélanges. De plus, certaines valeurs de concentrations pour des conditions de pression et de température données ne sont parfois pas physiquement possibles. Par ailleurs, toutes ces variables sont dépendantes. Etant dépendantes, elles sont forcément corrélées. C'est donc vers d'autres techniques d'analyses à variables multiples que nous avons trouvé des solutions pour pouvoir prédire des concentrations.

La chimiométrie par analyse des spectres d'absorption proche infrarouge est couramment utilisée dans les processus de contrôle de réaction dans l'industrie (Geladi and Kowalski 1986). La méthode PLS (Partial Least Square), ou méthode des moindres carrés partiels, a émergé à la fin des années soixante, à la suite des méthodes de régression linéaire à variables multiples (RVM) et des analyses par composantes principales (ACP). La méthode PLS est considérée par certains auteurs (Wold et al. 1984) comme plus robuste que ces dernières en chimiométrie, c'est-à-dire que les modèles qui en résultent sont moins sensibles au changement ou à l'ajout de données d'entrée pour la régression. Les auteurs comme Wehrens (2011) avancent plutôt que l'ACP peut être plus robuste que la PLS dans certains cas pratiques. Le choix de la méthode n'est donc pas toujours évident.

Les méthodes se décomposent en deux étapes principales, schématisées dans la Figure 74 :

La première étape est l'exploration des données à prédire (ici les concentrations) avec le relevé des données d'analyse (ici les spectres d'absorption, pressions et températures). Ce lot de données est appelé ensemble d'entraînement, set d'entraînement ou « training set ». Ce sont les données qui vont être utilisées pour générer les modèles de concentrations. Il s'agit de modèles mathématiques déterminant des valeurs de concentrations à partir de données spectrales. Cette première étape est présentée dans le paragraphe ci-dessous. Elle comprend la constitution du jeu de données d'entrée, le prétraitement et une brève présentation de l'algorithme de régression par la méthode PLS.

La deuxième étape est celle de la prédiction des concentrations pour de nouvelles mesures.

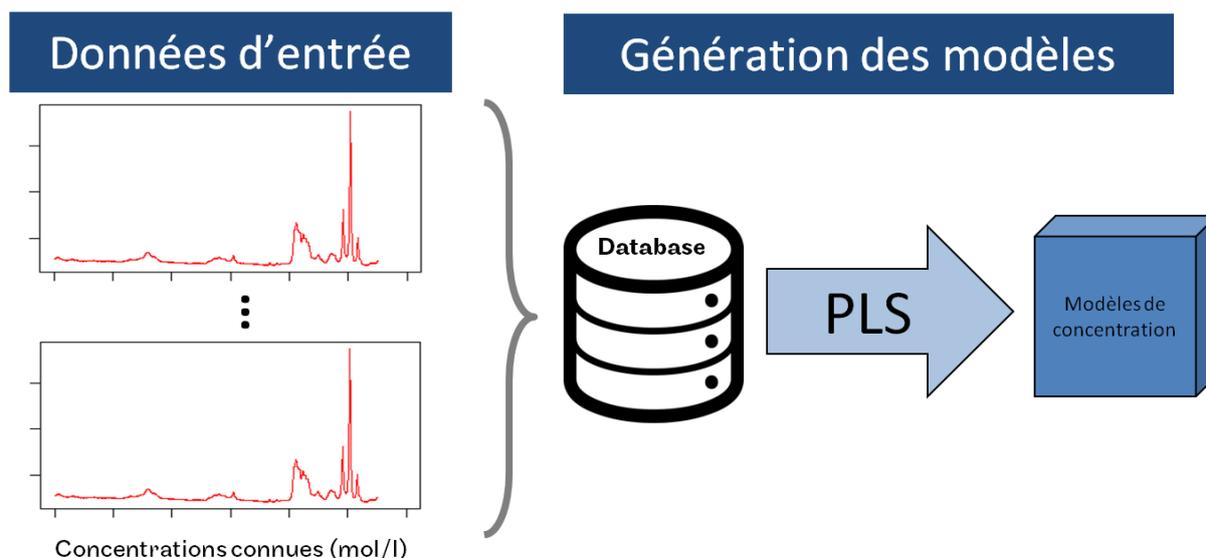


Figure 74 : Schéma du processus d'obtention des modèles de concentrations à partir des données spectrales.

5.3 Constitution du jeu de données d'entrée pour la génération des modèles

Avant de pouvoir déterminer les concentrations des espèces qui composent le mélange circulant dans la machine à partir des spectres d'absorption, il faut obtenir suffisamment de données spectrales associées à des concentrations connues.

Pour ce faire, nous aurions pu opter pour la fabrication d'un dispositif d'étude d'équilibres de phases, consistant en une cellule de mélange, où les pressions, températures et compositions globales sont maîtrisées. Des échantillonneurs et des cellules optiques seraient installés pour observer la composition de chaque phase et en relever le spectre d'absorption. Mais le temps et l'investissement que cela impliquait n'était pas acceptable dans le cadre de ce projet de thèse.

Nous avons donc choisi d'installer les échantillonneurs pour analyse chromatographique directement sur la boucle expérimentale de la pompe à chaleur (Figure 75), à proximité immédiate de cellules optiques. Ce n'est qu'en régime stabilisé de la boucle expérimentale que l'utilisation simultanée de la chromatographie et de la spectroscopie est valable. L'acquisition des spectres est très rapide, tandis que le traitement des échantillons par chromatographie prend plusieurs minutes et doit être répétable dans le temps afin de s'assurer que la composition mesurée est celle qui circule effectivement, et non un échantillon plus ancien qui se serait stocké dans le capillaire d'entrée de l'échantillonneur.

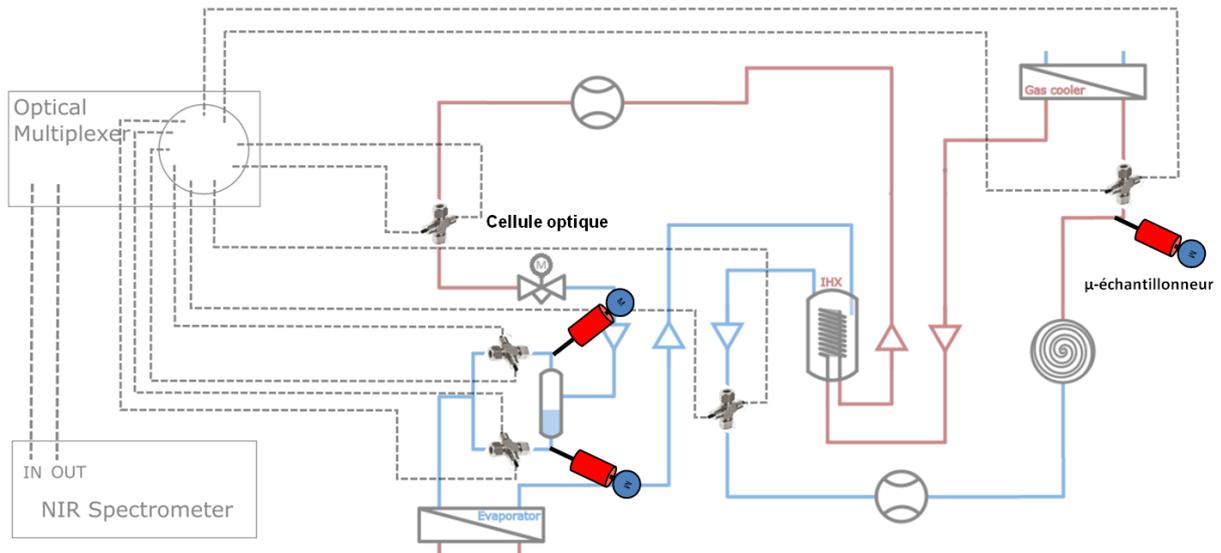


Figure 75: Emplacements des micro-échantillonneurs sur la boucle de pompe à chaleur.

Trois micro-échantillonneurs sont positionnés sur la boucle :

- En sortie du compresseur
- Sur la phase liquide en sortie du détendeur
- Sur la phase vapeur en sortie du détendeur

Pour obtenir un spectre associé à des concentrations connues, il faut au préalable laisser le temps à la machine d'atteindre son régime stabilisé (de quelques minutes à plusieurs heures suivant l'ampleur du changement de régime de l'appareil), puis faire les relevés suivants :

- Un spectrogramme
- Chromatogrammes stables et répétés dans le temps
- Pression, température et densité du fluide qui circule dans la cellule optique.

La mesure de la densité est indispensable à cette étape. En effet, la chromatographie fournit les fractions molaires des échantillons. C'est grâce à la mesure de la densité que l'on peut passer de la composition molaire aux concentrations.

Pour un mélange binaire de A et B, on détermine les concentrations (en mol/l) de la manière suivante :

On définit la masse volumique d en g/mol:

$$d = \frac{m_{totale}}{V} = \frac{n_A * M_A + n_B * M_B}{V}$$

$$d = [A] * M_A + [B] * M_B$$

Avec M la masse molaire en g/mol, $[A]$ la concentration de l'espèce A. et n_A le nombre de moles de l'espèce A

La fraction molaire de A :

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{[A]}{[A] + [B]} = 1 - x_B$$

Cette dernière formule donne $[A] = x_A * ([A] + [B]) = \frac{x_A}{x_B} * [B]$

et $d = x_A * ([A] + [B]) * M_A + x_B * ([A] + [B]) * M_B = ([A] + [B]) * (x_A * M_A + x_B * M_B)$

alors $[A] + [B] = \frac{d}{x_A * M_A + x_B * M_B}$

or $[B] = \frac{x_B}{x_A} * [A]$

donc

$$[A] * \left(1 + \frac{x_B}{x_A}\right) = \frac{d}{x_A * M_A + x_B * M_B}$$

$$[A] * (x_A + x_B) = \frac{d * x_A}{x_A * M_A + x_B * M_B} \text{ avec } x_A + x_B = 1$$

Ainsi

$$[A] = \frac{d * x_A}{x_A * M_A + x_B * M_B}$$

Et de même

$$[B] = \frac{d * x_B}{x_A * M_A + x_B * M_B}$$

Les densités (masses volumiques) sont mesurées à proximité des trois échantillonneurs et des cellules optiques voisines, à l'aide des deux débitmètres à effet Coriolis. Pour des raisons d'économie, un jeu de vannes permettant de changer la place des débitmètres dans le circuit de la pompe à chaleur a été installé, ce qui permet de mesurer la densité à proximité des échantillonneurs mais dans des configurations du circuit différentes. Le changement de configuration demande un nouveau temps de stabilisation.

Trois échantillonneurs sont disposés sur la boucle : En sortie du compresseur, et sur les phases vapeur et liquide en sortie de détenteur. Une difficulté importante sur le prélèvement de la phase liquide est qu'il n'est pas toujours évident de prendre un échantillon sans qu'une bulle de vapeur ne se soit formée dans le capillaire de prélèvement. Lorsque c'est le cas, la composition mesurée ne correspond pas à celle de la phase liquide. Il faut donc faire des prélèvements rapprochés dans le temps et d'une quantité la plus grande possible (sans que le détecteur du chromatographe ne sature) pour analyser du liquide. De même, l'apparition de bulles dans le liquide non sous-refroidi perturbe l'acquisition des spectres d'absorption et la présence de bulles invalide la mesure de la densité du liquide.

Pour le set d'entraînement de la méthode statistique, nous avons opéré plusieurs remplissages de la boucle avec différentes masses et proportions de CO₂ et de propane. La pompe à chaleur a été mise en fonctionnement aux deux régimes de l'étude (chauffage et eau chaude sanitaire), mais aussi à des régimes plus bas et plus hauts en températures afin de faire varier davantage les densités et les concentrations. Au total, 151 spectres à composition connue ont été obtenus. A ceux-là, nous ajoutons des spectres d'absorption du CO₂ et du propane purs. Leur répartition sur les domaines de pression et température est représentée en Figure 76. La Figure 77 permet d'apprécier les gammes de concentrations explorées.

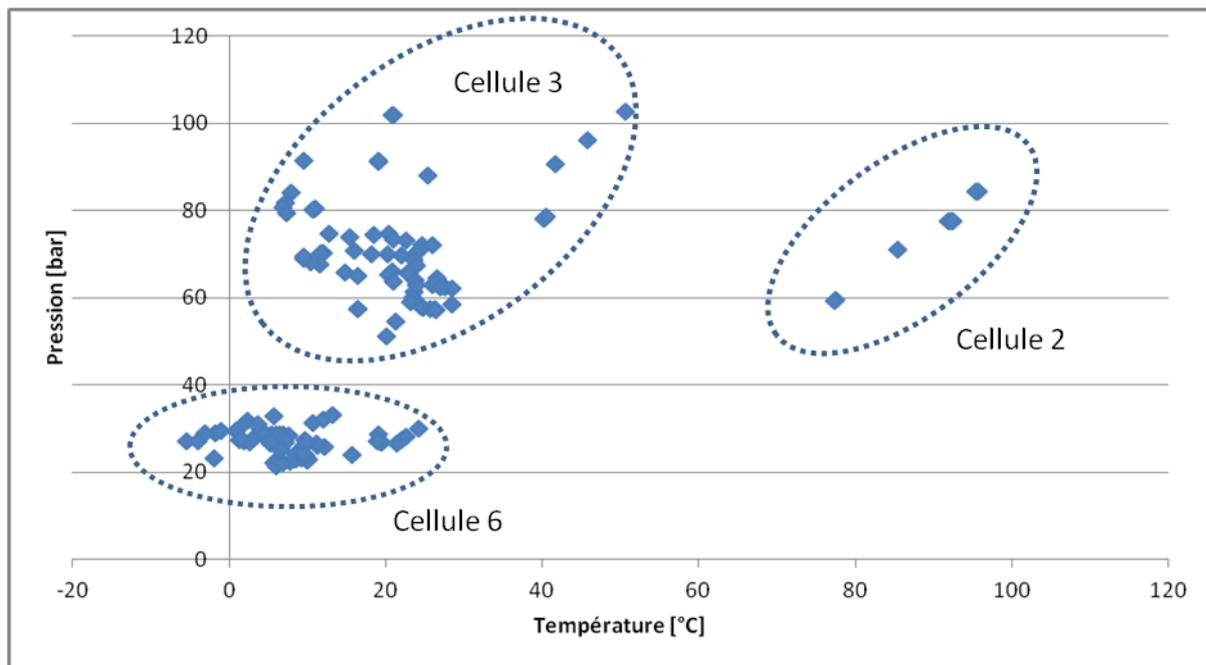


Figure 76: Pressions et températures explorés pour le set d'entraînement.

Certaines zones de pression et de température n'ont pas été explorées parce que le fluide n'y est pas monophasique (spectre très bruité voire inexploitable), ou bien parce que la pompe à chaleur ne pouvait pas fonctionner de manière stable dans ces conditions. De même, les spectres associés à la cellule n°5 sur la phase liquide de la sortie détenteur n'ont pu être associés à des données de concentrations car la donnée de densité manquait. En effet, le liquide non sous-refroidi arrivant avec des bulles dans le densimètre Coriolis, la mesure de densité est faussée. A l'avenir, il faudra ajouter un dispositif permettant de sous-refroidir ce liquide avant analyse.

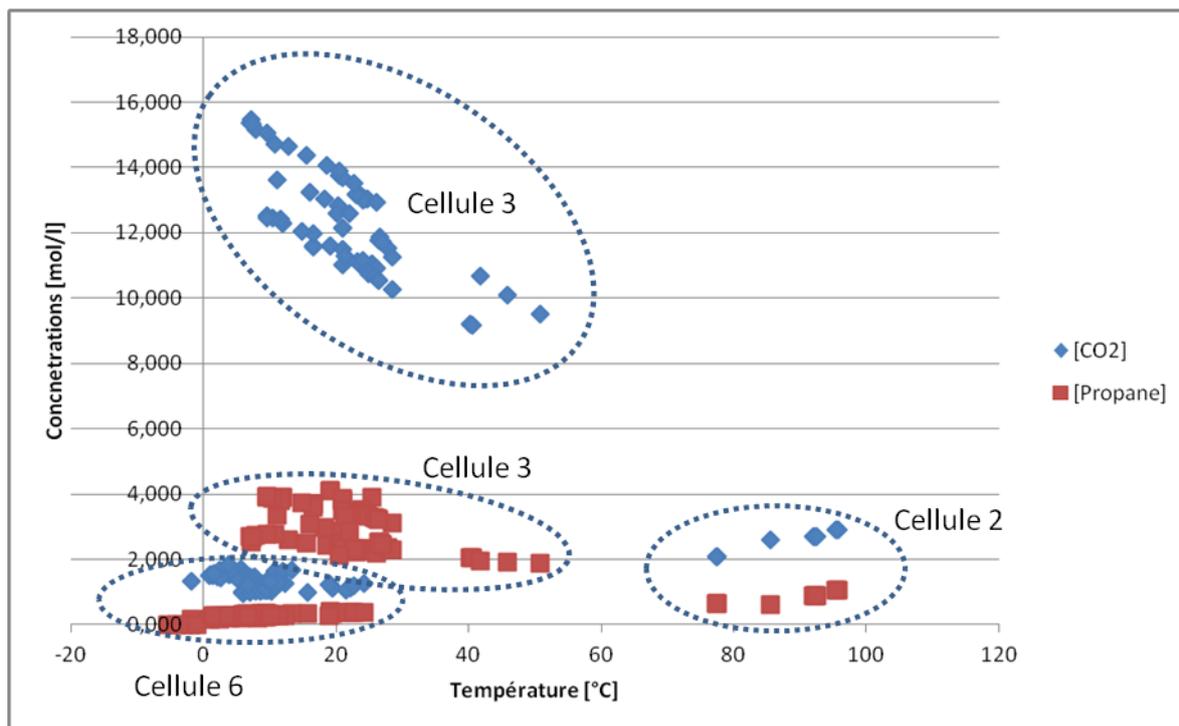


Figure 77: Concentrations explorées pour le set d'entraînement.

En prenant en compte des relevés faits au CO₂ et au propane purs, les concentrations explorées vont de 0 à environ 20 mol/l pour le CO₂, et de 0 à 4 mol/l pour le propane.

5.4 Prétraitements des spectres

Spectres bruts :

Chaque spectre enregistré est le résultat de la moyenne de quatre spectres relevés à la suite, durant une à deux secondes, alors que le régime de fonctionnement de la pompe à chaleur est stabilisé. Cela permet de faire une première réduction de bruit du signal d'un facteur $\sqrt{4} = 2$ (Wehrens 2011). Le spectre se présente alors comme illustré en Figure 78. L'absorbance est mesurée tous les cm⁻¹, entre 4500 et 10000 cm⁻¹. Les filtres CO₂/H₂O implémentés dans le logiciel de pilotage du spectromètre sont désactivés.

Une absorbance au-delà de 2 avant correction de la ligne de base signifie que moins de 1 % de la lumière incidente est transmise. Cela rend la mesure peu fiable car le rapport signal sur bruit devient très faible. Le pic le plus haut du CO₂ (à 5000 cm⁻¹) atteint souvent une absorbance de 2. Nous choisissons alors de ne pas le considérer pour le traitement statistique et pouvons à la place utiliser le pic situé à 5100 cm⁻¹, immédiatement à la gauche du pic le plus haut, qui ne sature jamais dans le corpus de spectres considéré.

Un spectre d'absorption brut est relatif à un « background ». Ce dernier correspond au signal lumineux reçu en l'absence d'un échantillon. Le logiciel du spectromètre nous permet d'enregistrer un background directement avant une prise de mesure, mais ne nous permet pas d'enregistrer différents backgrounds pour chaque cellule que l'on aurait préalablement tirée au vide. Nous effectuons alors l'enregistrement d'un autre background, régulièrement, en positionnant le

multiplexeur optique de telle façon que la lumière passe dans la cellule n°1, qui n'est remplie que d'air. Cette cellule a été fermée pour éviter les variations de composition et d'humidité de cet air.

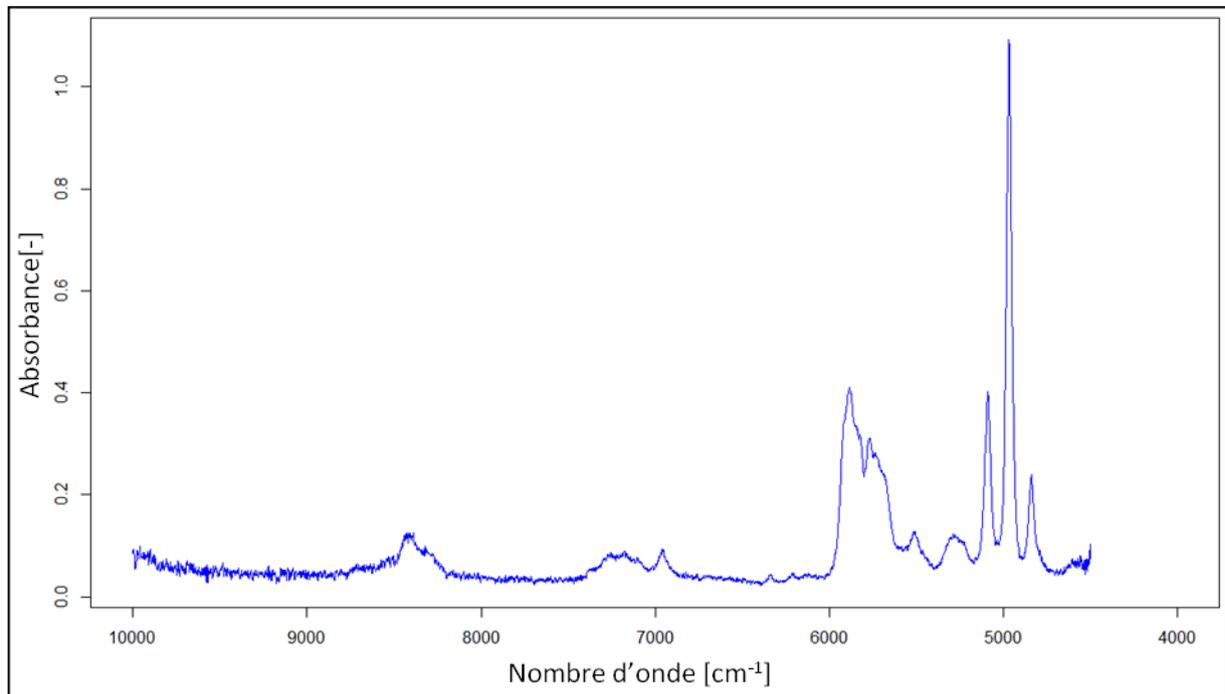


Figure 78 : Spectre d'absorption typique d'un mélange CO₂ et propane.

Par la suite, on opère pour chaque spectre brut une correction par soustraction du spectre de la cellule correspondante lorsqu'elle est placée sous vide (Figure 79), à l'occasion d'une mise au vide de la boucle expérimentale avant le chargement d'un nouveau mélange de fluide frigorigène. Ces spectres de cellules vides sont également relatifs au background enregistré à travers la cellule n°1. Cela permet une correction de la ligne de base qui tient compte du chemin optique de chaque cellule branchée (longueur et torsions des fibres optiques, alignement des lentilles, etc.) et ainsi limite l'impact de l'installation sur les données spectrales.

En effet, lorsque l'on opère cette soustraction des spectres des cellules vides aux spectres bruts des mélanges, on obtient alors des spectres relatifs à leur background respectif, background qui aurait été enregistré lorsque la cellule était au vide.

$$A(\text{brut}) - A(\text{vide}) = \log \frac{I}{I_{\text{Background}}} - \log \frac{I_{\text{vide}}}{I_{\text{Background}}} = \log \frac{I}{I_{\text{vide}}}$$

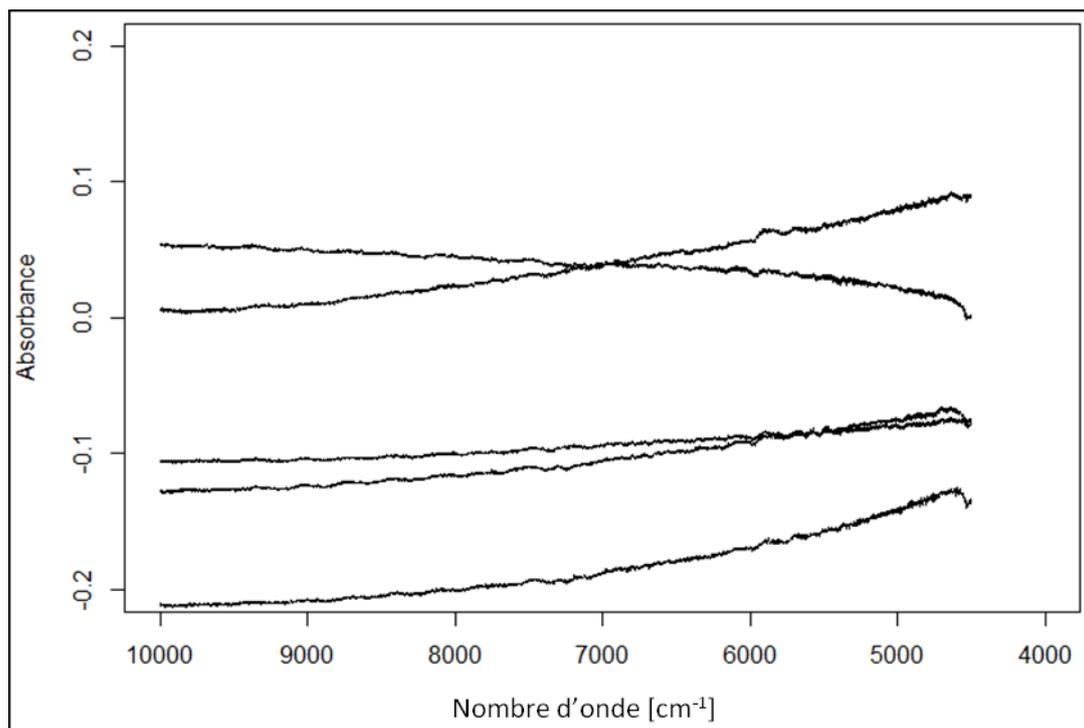


Figure 79: Spectre d'absorption des 5 cellules optique, à vide, par rapport au background pris à la cellule 1.

Réduction du bruit :

La réduction du bruit du spectre est effectuée ici par lissage de la courbe, via une moyenne mobile sur cinq points. Le résultat du lissage est observable en Figure 80. La réduction du bruit a pour but d'augmenter la qualité du signal spectral et évite que le bruit ne soit trop pris en compte lors de la régression. De nombreuses techniques de réduction de bruit existent (Wehrens 2011). Etant donné que le niveau de bruit sur les spectres observés jusqu'ici est faible (hormis lorsque le fluide n'est pas monophasique, mais dans ce cas le spectre n'est de toute façon pas exploitable pour la mesure de concentration), nous avons choisi la technique simple d'une moyenne mobile.

Correction de la ligne de base :

Tous les spectres sont ramenés à une valeur d'absorbance minimale de zéro (absorbance nulle). C'est absolument nécessaire car la hauteur des pics rentre en ligne de compte dans la détermination des concentrations. Que tous les spectres aient la même ligne de base à zéro permet donc d'en comparer les hauteurs de pics.

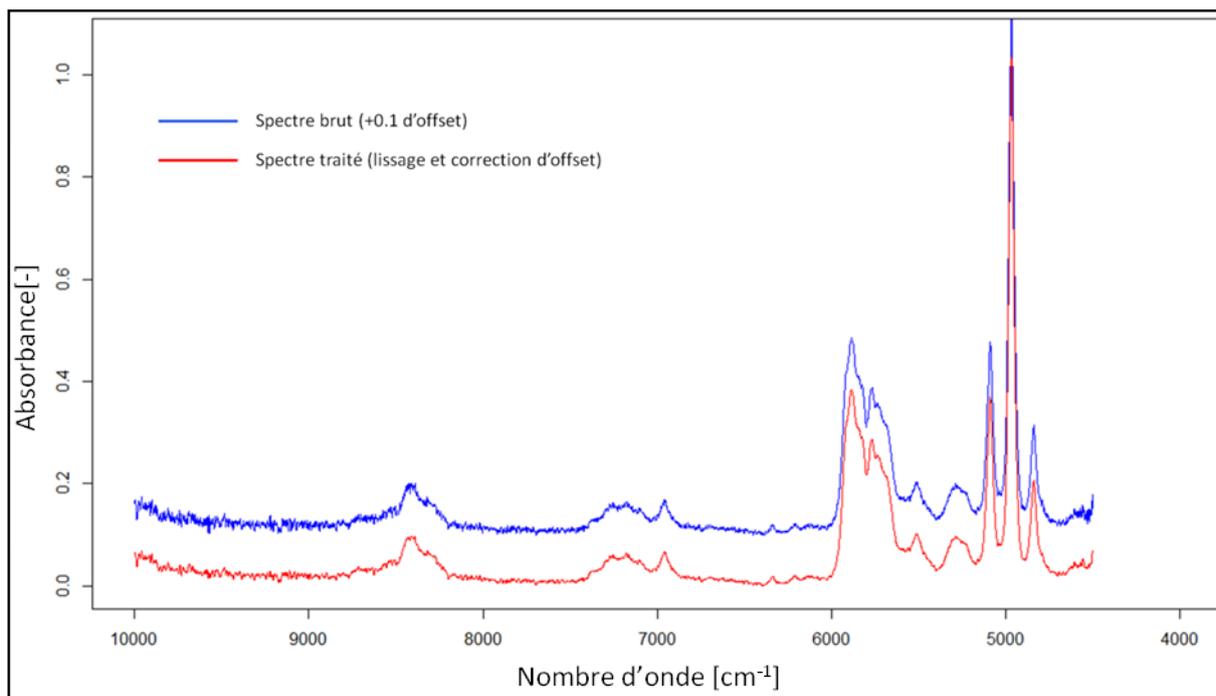


Figure 80: Spectres d'absorption avant et après lissage et suppression d'offset.

On observe alors que le spectre est moins bruité et a conservé ses pics d'absorption caractéristiques et que la ligne de base (signal d'absorbance nulle) est proche de 0.

Sélection de la zone d'intérêt :

La zone située entre 10000 cm^{-1} et 9000 cm^{-1} ne présente pas de pics lors des analyses de CO_2 et de propane et est aussi la zone du spectre la plus bruitée. Ne contenant aucune information sur les concentrations recherchées, elle ne présente aucun intérêt et risque surtout de rajouter du bruit et donc de limiter la précision. Elle sera donc ignorée. La zone de 5000 à 4500 cm^{-1} , contenant le pic le plus haut du CO_2 , est souvent saturée (absorbance supérieure à 2) et donc ne représente pas correctement la concentration de CO_2 . En conséquence, elle est supprimée, et le pic situé à environ 5100 cm^{-1} suffit à représenter la présence du CO_2 dans le fluide. Le troisième pic, situé à 4900 cm^{-1} , se trouve proche de la limite du détecteur (ce pic est en théorie plus haut en absorbance que le pic à 5000 cm^{-1}), et donc la précision de la mesure d'absorbance y est plus faible que pour le pic à 5100 cm^{-1} . La variation de ce pic est aussi plus faible qu'avec le pic à 5100 cm^{-1} . Le conserver apporterait une redondance de l'information sur la présence du CO_2 , mais risquerait de nuire à la précision. Ainsi, on ne conserve le spectre que pour les nombres d'onde compris entre 5000 et 9000 cm^{-1} (Figure 81).

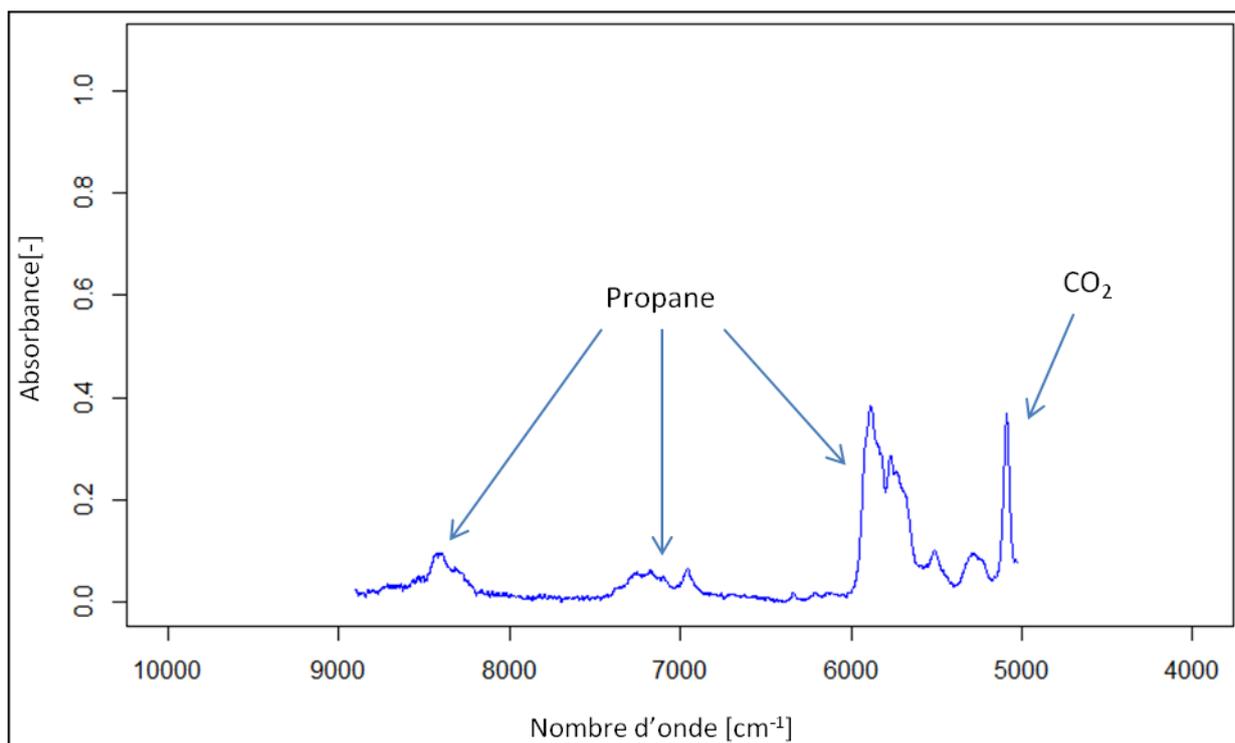


Figure 81: Spectre après sélection de la zone d'intérêt.

Centrage et mise à l'échelle :

En traitement statistique de données spectrales d'absorbance, on entend par « variables » les données d'absorbance pour chaque nombre d'onde considéré. Par exemple, le spectre de la Figure 81 est constitué de 3870 variables. Les données de pression et de température peuvent constituer des variables supplémentaires.

En général, dans les applications de chimiométrie, une mise en forme des données est réalisée de manière à faciliter le traitement statistique.

En considérant les données concernant un ensemble d'échantillons, le centrage des données consiste à retrancher la moyenne à chacune des variables des échantillons, ce qui ramène la moyenne de toutes les variables à zéro. On ne traite ainsi que les variations de chaque variable autour de sa moyenne. La moyenne réelle est rétablie en fin de traitement. Cet artifice mathématique rend les calculs de variance plus simples et en conséquence, la formulation de l'algorithme en est facilitée.

La mise à l'échelle, ou *scaling* en anglais, consiste à pondérer les variables pour que leur impact dans le modèle soit plus ou moins important. Dans certains cas, la connaissance que l'on a du phénomène analysé permet d'affecter un poids plus important à certaines variables dont on estime qu'elles ont une part plus importante dans l'explication du phénomène. On injecte de cette manière un peu de la connaissance du phénomène dans le modèle. En l'absence de ce type d'information, on procède généralement à une pondération consistant à imposer à toutes les variables la même valeur de variance (en général l'unité, soit $v=1$). Dans ce cas, aucune des variables n'est privilégiée a priori. Ceci permet en particulier de s'assurer que des variables de dimensions (ou unités) différentes soient comparables (Varmuza and Filzmoser 2009).

Nous ne faisons pas de mise à l'échelle parce que nous avons besoin de corrélérer la hauteur des pics aux concentrations.

5.5 Régression par les moindres carrés partiels

Dans ce paragraphe, nous décrivons les principes généraux concernant les méthodes chimométriques et plus précisément la méthode PLS mise en œuvre ici et son application au problème qui nous occupe, à savoir la détermination des compositions des mélanges à partir des données spectrales.

Ce type de méthodes peut être utilisé comme une boîte noire mais il est tout de même nécessaire d'en comprendre le fonctionnement pour pouvoir les utiliser efficacement.

On est en présence ici d'un très grand nombre de variables (absorbances pour chaque nombre d'ondes) qu'on veut corrélérer aux concentrations. De manière générale, les méthodes chimométriques vont consister à utiliser une méthode statistique de réduction de l'information puis à opérer une régression linéaire sur l'information réduite. En effet, une méthode de régression linéaire n'est envisageable que si le nombre de variables est inférieur au nombre de données (spectres ici), sans quoi le système devient indéterminé et admet une infinité de solutions.

Dans la suite, nous supposons que les données ont été centrées, ce qui permet de simplifier les calculs et d'ignorer un éventuel « second membre » dans les équations.

5.5.1 Principe général

Les données seront organisées selon le schéma suivant : Avant de passer à l'implémentation de la régression des moindres carrés partiels, le set d'entraînement est formaté en matrice appelée X , dont les lignes correspondent aux échantillons analysés, et les colonnes sont les données spectrales (absorbances), après traitement de réduction de bruit, correction de la ligne de base et suppression des zones du spectre sans intérêt.

Soient :

- n le nombre d'échantillons dans le set d'entraînement. Ici, le nombre de spectres de mélanges de concentrations connues.
- m le nombre de variables disponibles pour la prédiction, c'est-à-dire, ici, le nombre de points par spectre (plus les éventuelles métadonnées comme la pression ou la température).
- p le nombre de variables à prédire (ici les deux concentrations du mélange binaire).
- X la matrice des variables d'entrée (taille $n \times m$). On peut l'appeler matrice des prédicteurs, car c'est à partir de cette matrice que l'on va prédire les données de concentration. Ici ce sont les données des spectres d'absorption. Chaque ligne correspond à un spectre et chaque colonne à l'absorbance à un nombre d'onde donné.
- Y la matrice des variables réponses (taille $n \times p$). Ici ce sont les $p=2$ concentrations des n échantillons. En chimométrie, ces variables sont appelées les variables liées.

La méthode a pour but de déterminer un modèle tel que $Y = f(X)$. Puisque l'information de la concentration n'est pas directement visible dans l'espace des spectres d'absorption, on effectue une transformation de cet espace de manière à le rendre plus représentatif des variations de concentrations.

Les axes de l'espace des spectres (espace de départ) correspondent à chacun des nombres d'onde (en cm^{-1}). On a donc ici un espace à 3870 dimensions. Les valeurs d'absorbance sont les coordonnées d'un point dans cet espace (un spectre). On représente les spectres comme l'absorbance en fonction du nombre d'onde. La base naturelle (canonique) de cet espace n'est pas bien adaptée à la détermination des concentrations, puisque le lien entre un spectre et des concentrations n'est pas directement mesurable. De plus, les points des spectres sont pour beaucoup corrélés et apportent de nombreuses redondances de l'information des concentrations.

On définit alors une nouvelle base de cet espace (changement de coordonnées), définie par de nouveaux axes. Les nouvelles coordonnées dans ce nouveau système d'axes sont des combinaisons linéaires des absorbances de nos spectres de départ. Dans la méthode PLS, les axes sont définis de telle façon qu'ils représentent un maximum de la variance de X (donc des absorbances), tout en maximisant la covariance de X et Y. Autrement dit, on maximise d'une part l'information contenue dans une coordonnée (variance de X) et d'autre part on maximise la corrélation entre ces coordonnées et les données de concentrations (covariance de X et Y).

Les nouveaux axes sont définis par les vecteurs propres de $X'X$ dans l'espace de départ (où X' est la transposée de X). Ce sont les directions de l'espace de départ pour lesquelles la variance des absorbances est la plus grande. Les coordonnées d'un point (un spectre dans ce nouveau système de coordonnées) sont appelées variables latentes, composantes principales, cotes ou encore « scores » en anglais.

Toute la puissance de la méthode tient au fait que ces composantes principales sont en très petit nombre (quelques unités) par rapport aux variables initiales (quelques milliers). Les composantes principales sont sélectionnées de façon à contenir l'essentiel de l'information utile.

Avant d'exposer la méthode PLS qui est assez complexe, il est utile de comprendre les principes de fonctionnement des méthodes chimiométriques qui apparaissent plus clairement dans le cas de la régression en composantes principales (ACP).

5.5.2 Régression linéaire multiple (MLR) :

La méthode de régression linéaire multiple est une extension de la méthode des moindres carrés à plusieurs dimensions. Elle s'applique dans le cas où le nombre de points de mesure (spectres) est supérieur au nombre de coefficients à déterminer (qui est ici égal au nombre de variables).

On définit un modèle de régression linéaire multiple de la façon suivante:

$$Y = XB + \varepsilon$$

Avec Y la matrice $n \times p$ des concentrations, X la matrice dont les lignes sont les spectres du set d'entraînement, B est une matrice $n \times p$ d'estimateurs de Y, et ε une matrice d'erreurs. B est la matrice des coefficients reliant linéairement les variables y_i aux variables x_i . En MLR, on cherche à obtenir B par minimisation de la somme des carrés des résidus de $Y - XB$. La solution classique est donnée par :

$$B = (X'X)^{-1}X'Y$$

Où X' est la matrice transposée de X.

Cette solution est possible tant que la matrice $X'X$ est régulière donc inversible, ce qui sera le cas si toutes les variables sont indépendantes.

Le problème qui se pose alors est que, bien souvent, la matrice des covariances $X'X$ est singulière (déterminant nul) car les colonnes de la matrice $X'X$ sont linéairement dépendantes (corrélées) et donc $X'X$ n'est pas inversible. Pour répondre à ce problème, on doit s'assurer que les colonnes ne soient pas linéairement dépendantes, c'est à dire que les variables ne soient pas corrélées.

Pour le sujet qui nous intéresse, nous faisons face à deux difficultés.

Premièrement, nous avons un très un grand nombre de variables (absorbances pour chaque nombre d'onde) et un nombre de points de mesures (spectres) en nombre plus restreint car il n'est pas envisageable de mesurer des milliers de spectres pour des milliers de compositions différentes. Le système est très largement sous-déterminé.

Deuxièmement, si l'on sélectionne un nombre plus restreint de variables (par exemple en se limitant aux pics principaux du spectre), il est nécessaire de s'assurer que ces variables ne seront pas corrélées.

Les méthodes de la chimiométrie vont permettre de résoudre ces deux problèmes :

D'une part en définissant un petit nombre de variables (dites variables latentes ou composantes principales) les plus pertinentes par rapport au problème.

D'autre part en s'assurant que ces variables ne sont pas corrélées, le plus souvent en sélectionnant des directions orthogonales dans l'espace vectoriel des données de calibration.

Ces nouvelles variables (colonnes) inférieures en nombre au nombre d'échantillons (lignes), permettent alors la résolution d'un système d'équation pour une régression. De plus, on s'assure qu'il n'y a plus de colinéarités entre les variables en construisant de manière itérative des vecteurs propres orthogonaux, donc linéairement indépendants. Ceci peut être réalisé, notamment en ayant recours à l'analyse en composantes principales (ACP) que nous décrivons dans le paragraphe suivant.

5.5.3 Analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales a pour but d'extraire les informations les plus pertinentes d'un ensemble contenant de nombreuses données. Ici, il s'agit de la matrice X contenant l'ensemble des variables du set d'entraînement, c'est-à-dire essentiellement les spectres de cet ensemble.

Nous disposons au départ de n points (spectres) dans un espace de dimension m . La question à laquelle nous souhaitons répondre ici est : Y-a-t-il des directions privilégiées de cet espace permettant de rendre compte de la répartition des données de manière plus compacte, c'est-à-dire avec moins de coordonnées, tout en conservant le maximum de l'information ? La réponse donnée par l'ACP consiste à rechercher des directions telles que les projections des points sur ces directions aient des variances maximales. On considère donc implicitement que la variance traduit l'information contenue dans les données. A priori, des données ne variant pas n'apportent pas beaucoup d'information.

En ACP on retient les directions pour lesquelles les variances sont les plus grandes et on ignore celles correspondant aux variances faibles ou négligeables que l'on associe à du bruit ou à des phénomènes

dont l'effet est trop faible pour être significatif sur le set de données analysées. On définit ainsi un hyper espace de dimension a (nombre de composantes retenues) inférieure au rang r de la matrice X . Cet hyper espace contient l'essentiel de l'information et les coordonnées des points dans le nouveau système d'axes. Ainsi sont définies les composantes principales. Dans la mesure où les directions principales sont orthogonales, on peut être sûr que ces nouvelles variables sont indépendantes (non corrélées).

En pratique, on réalise une décomposition en valeurs singulières (SVD en anglais) de la matrice X :

$$X = UDV' = (UD)V' = TP'$$

Où la matrice D est diagonale (dimension $m \times m$) et U et V sont des matrices orthonormées de dimensions respectives $n \times n$ et $m \times m$.

La matrice $X'X$ est égale à la matrice des covariances au facteur $n-1$ près. En effet l'élément de rang ij de cette matrice s'écrit $(x'x)_{ij} = \sum_{k=1}^n x_{ki} * x_{kj}$. En divisant par $n-1$, on obtient la covariance des deux variables de rang i et j . Les éléments diagonaux sont les variances de chacune des m variables (absorption du spectre pour chaque nombre d'onde).

On a :

$$X'X = V(UD)'(UD)V' = V(U'D')(UD)V' = VD'(U'U)DV' = VD^2V'$$

Car $U'U=I$ (U est une matrice orthonormée) et $D=D'$ car D est diagonale.

Les variances des nouvelles composantes sont les carrés des éléments diagonaux de la matrice D au facteur $n-1$ près.

La matrice des covariances pour les nouvelles coordonnées (scores) est diagonale, ce qui indique que les directions propres relatives à ces nouvelles coordonnées sont orthogonales ou encore que les nouvelles variables sont indépendantes puisque leurs covariances sont nulles.

En général, le rang r de la matrice D est bien inférieur à m d'où une partie des valeurs propres nulles. De plus, on choisit de fixer à zéro les plus petites valeurs singulières qui correspondent à des composantes peu significatives. Une grande partie des termes s'annulent dans la décomposition précédente et si l'on a retenu les « a » premières composantes ($a < r$) il reste:

$$X = TP' + E$$

Où T est une matrice de dimension $n \times a$ et P une matrice de dimension $m \times a$. E est une matrice de résidus correspondant aux termes négligés en fixant les valeurs propres à zéro. Par ailleurs, la matrice TP' de rang a peut être décomposée en une somme de a matrices prenant la forme :

$$TP' = T(1)P'(1) + T(2)P'(2) + \dots + T(a)P'(a)$$

Soit

$$X = t^{(1)}.p'^{(1)} + t^{(2)}.p'^{(2)} + \dots + t^{(a)}.p'^{(a)} + E = \sum_{j=1}^a t^{(j)}.p'^{(j)} + E$$

Où les $t^{(j)}$, colonnes de la matrice T sont des combinaisons linéaires des variables de départ (les colonnes de X), appelés variables latentes (« scores » en anglais) et forment les coordonnées des spectres dans la nouvelle base orthogonale. Les vecteurs $p^{(j)}$ de taille $m \times 1$ sont les vecteurs colonnes de la matrice P et sont appelés les poids (« loadings » en anglais). Ils traduisent le changement de coordonnées. Ces poids ne sont pas à confondre avec une possible pondération des variables dont il a été question plus tôt lors du prétraitement des données.

Les éléments du vecteur $t^{(j)}$ sont les n coordonnées des n spectres correspondant à la $j^{\text{ème}}$ composante principale dans le nouveau système de coordonnées. L'interprétation géométrique est que ce sont les projections des n points (spectres) sur la direction propre correspondant à la $j^{\text{ème}}$ composante principale.

Les éléments du vecteur $p^{(j)}$ sont les m coefficients des m variables initiales dans la combinaison linéaire donnant la $j^{\text{ème}}$ composante principale. En effet, on a $T = TP'P = XP$ car P est orthonormée.

Plus précisément, T_{ij} qui représente la $j^{\text{ème}}$ composante principale du spectre i est obtenu en effectuant le produit de la ligne i de la matrice X (soit les anciennes variables pour le spectre i) par la colonne j de la matrice P ce qui s'écrira :

$$T_{ij} = \sum_{k=1}^m x_{ik} \cdot p_{kj}$$

Finalement, un petit nombre a de variables permet de représenter l'ensemble des données puisqu'elles permettent d'expliquer l'essentiel de la variance du set de données. En quelque sorte, la matrice T (dimension $n \times a$) représente un résumé de l'information contenue dans X (dimension $n \times m$).

5.5.4 Régression en composantes principales

Le principe de la régression en composantes principales est de réaliser la régression multilinéaire, non sur les données initiales mais sur les données réduites, c'est-à-dire sur les composantes principales retenues.

La régression est effectuée sur la matrice T qui est l'approximation fournie par l'ACP du jeu de données X.

Le problème initial consiste à déterminer une matrice B de coefficients telle que :

$$Y = XB + E$$

En minimisant l'erreur E.

Le problème transformé, en approximant X par T, consiste à rechercher une matrice A de coefficients telle que :

$$Y = TA + E$$

La solution est donnée par :

$$A = (T'T)^{-1}T'Y$$

La matrice $T'T$ est inversible par construction, comme indiqué ci-dessus, ce qui garantit l'existence de la solution. Il faut ensuite remonter à la représentation des données initiales.

$$Y = XB + E = TP'B + E = TA + E$$

Donc

$$A = P'B \text{ ou encore } B = PA$$

On a ainsi établi une relation linéaire permettant de relier les spectres aux concentrations.

$$Y = XB$$

La question qui se pose ensuite est celle du nombre de composantes principales à retenir. En pratique on retient celles qui correspondent aux plus grandes variances et on élimine celles dont les variances sont inférieures à un certain seuil. Le plus souvent, on a recours à la technique de validation croisée (cross-validation) qui sera décrite plus bas.

5.5.5 Moindre carrés partiels

La méthode connue sous le nom de moindres carrés partiels (Partial least squares ou PLS) est basée sur des principes similaires : réduction des données (sur un sous espace de petite dimension) puis régression multilinéaire sur les données réduites.

La différence avec l'ACP tient à la construction du sous espace réduit. Alors que l'ACP se contente d'utiliser l'information contenue dans le set de données X pour le réduire, la méthode PLS utilise également les variables Y qu'on cherche à prédire et plus précisément la corrélation entre X et Y .

La construction du sous espace réduisant les données (et donc des composantes principales correspondantes) peut être obtenue par différents algorithmes qui sont en général plus compliqués que dans le cas de l'ACP.

Historiquement, la méthode a été introduite par Wold et al. (1984) à l'aide d'un algorithme permettant de déterminer les composantes principales séquentiellement, une par une. Cet algorithme itératif nommé NIPALS (Mevik and Wehrens 2015; Binard 2012; Geladi and Kowalski 1986) consiste à déterminer initialement une composante principale permettant de maximiser la variance de X ainsi que la covariance de X et Y puis à retrancher la direction correspondante de l'espace initial, puis à répéter le processus avec l'espace complémentaire (souvent orthogonal). Le procédé consistant à retrancher une direction de l'espace est obtenu en réalisant ce qui est appelé une déflation de la matrice dans la littérature spécialisée (Binard 2012). La déflation consiste à retrancher de la matrice les données relatives à la composante principale déterminée. Cela s'écrit pour le passage à l'étape k :

$$X_{[k]} = X_{[k-1]} - t^{(k-1)} \cdot p'^{(k-1)}$$

Où les $p^{(k-1)}$ et $t^{(k-1)}$ sont les vecteurs « scores » et « loadings » obtenus à l'étape précédente.

Une explication complète de l'algorithme est disponible dans l'article « Partial least-squares régression : a tutorial », de Geladi et Kowalski (1986). L'introduction à la régression PLS de Binard

(2012), en français, en détail également les étapes de la méthode. Seules les grandes lignes sont exposées ici.

En pratique, de la même manière qu'en ACP, on décompose la matrice X des données spectrales en un produit de deux matrices T et P. La matrice des variables à prédire Y sera régressée sur les premières colonnes de T. On construit de manière itérative les colonnes (vecteurs) de T et P.

$$X = t^{(1)}.p'^{(1)} + t^{(2)}.p'^{(2)} + \dots + t^{(m)}.p'^{(m)} + E = \sum_{j=1}^m t^{(j)}.p'^{(j)} + E$$

$$X = TP' + E$$

On effectue une transformation similaire avec Y :

$$Y = u^{(1)}.v'^{(1)} + u^{(2)}.v'^{(2)} + \dots + u^{(m)}.v'^{(m)} + F = \sum_{j=1}^m u^{(j)}.v'^{(j)} + F$$

$$Y = UV' + F$$

C'est une décomposition en composantes principales de Y.

En PLS, on n'utilise pas directement les vecteurs de poids $p^{(j)}$ et $v^{(j)}$ déterminés par l'analyse en composantes principales, car les directions principales recherchées seront différentes. Il est d'usage d'introduire à cette étape des vecteurs de poids intermédiaires $w^{(j)}$ et $q^{(j)}$ qui seront déterminés par maximisation de la covariance de X et Y au cours de l'algorithme de KERNEL (Mevik and Wehrens 2015) précisé ci-dessous.

- On commence par effectuer une décomposition en valeurs singulières (SVD) de la matrice des corrélations $S = X'Y$ qui contient l'information des variations de X et de Y, mais aussi les liens qu'il y a entre les deux. Les premiers vecteurs propres w et q seront utilisés respectivement comme des pondérations de X et de Y, pour obtenir les « scores » t et u :

$$t^{(1)} = Xw^{(1)} = Ew^{(1)}$$

$$u^{(1)} = Yq^{(1)} = Fq^{(1)}$$

Où E et F sont les matrices issues de la déflation et sont donc, pour la première étape, les matrices X et Y.

- A l'étape suivante, les vecteurs p et q des poids (« loadings ») de X et Y sont obtenus par régression sur le même vecteur t :

$$p^{(1)} = E't^{(1)}$$

$$q^{(1)} = F't^{(1)}$$

- Enfin, les matrices E et F subissent une nouvelle déflation par soustraction des produits tp' et tq' :

$$E_{k+1} = E_k - tp'$$

$$F_{k+1} = F_k - tq'$$

L'estimation de la composante principale suivante démarre alors par la décomposition en valeurs singulières de la matrice des corrélations $S_{k+1} = E'_{k+1}F_{k+1}$.

En exécutant successivement ces étapes, on construit les matrices W, T, P et Q. Une difficulté est que les colonnes de W dérivent des matrices des déflations successives de E et F et donc ne peuvent être comparées directement à X. Une façon de représenter les poids sur la matrice de départ X est donnée par la matrice de transfert R :

$$T = XR$$

Avec

$$R = W(P'W)^{-1}$$

A présent, nous nous retrouvons dans le même cas qu'en ACP, c'est-à-dire qu'au lieu de régresser Y sur X nous régressons sa représentation réduite U (« y scores ») sur l'estimateur T (« x scores ») de X et obtenons les coefficients de régression A, convertis ensuite dans l'espace de départ en pré-multipliant par R, car $T = XR$.

On a donc le modèle en composantes principales :

$$U = XA$$

Avec

$$A = (T'T)^{-1}T'U$$

Correspondant au modèle dans l'espace initial.

$$Y = XB$$

Ce qui donne la correspondance :

$$B = RA = R(T'T)^{-1}T'Y = RT'Y = RQ'$$

D'autres algorithmes ont été proposés : l'algorithme NIPALS et l'algorithme SIMPLS. Il a été montré que les trois algorithmes donnent des résultats essentiellement équivalents (Varmuza and Filzmoser 2009; Wehrens 2011). Les trois algorithmes sont implémentés dans le package R que nous avons utilisé.

Nous avons traité les données à l'aide de l'algorithme KERNEL qui est proposé par défaut dans le package R.

En règle générale, la PLS permet d'obtenir des résultats similaires à ceux de l'ACP avec un nombre inférieur de composantes principales (Varmuza and Filzmoser 2009; Wehrens 2011).

5.5.6 Mise en œuvre de la méthode

La première tâche est de formater les données sous la forme des matrices X (spectres) et Y (concentrations associées). Une fonction permet d'effectuer la régression PLS. Ensuite, en fournissant un nouveau spectre prétraité de la même manière que pour le set d'entraînement, on

obtient la prédiction des concentrations associées. L'ensemble du code utilisé dans le logiciel R est disponible en annexe 6.

Validation et choix du nombre de composantes $t^{(k)}$ du modèle:

Dans la suite de ce travail, l'application de la régression PLS est faite en utilisant seulement les données de la cellule 3 située en entrée du détendeur, afin de simplifier la prise en main de la méthode. Cela concerne 70 échantillons analysés.

Le modèle est validé par validation croisée, c'est-à-dire que les échantillons du set d'entraînement sont répartis aléatoirement en dix groupes. A dix reprises, un groupe est mis de côté, un modèle est généré avec les neuf autres groupes et est validé avec le groupe mis de côté. On l'effectue de manière à ce que chaque groupe serve une fois pour la validation. La précision du modèle est définie comme la racine carrée de la moyenne des erreurs des prédictions (RMSEP, en mol/l) obtenues avec les dix modèles générés :

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum([A]_{prédite} - [A]_{réelle})^2}{n}}$$

Un onzième modèle est calculé en utilisant toutes les données (donc sans set de test) et servira pour la prédiction des concentrations des futurs échantillons à analyser. On estime alors que ce onzième modèle est au moins aussi précis que les dix sous modèles testés lors de la validation croisée.

En Figure 82, on peut observer l'évolution de la précision des prédictions de concentrations avec le nombre de composantes considérées pour la construction du modèle.

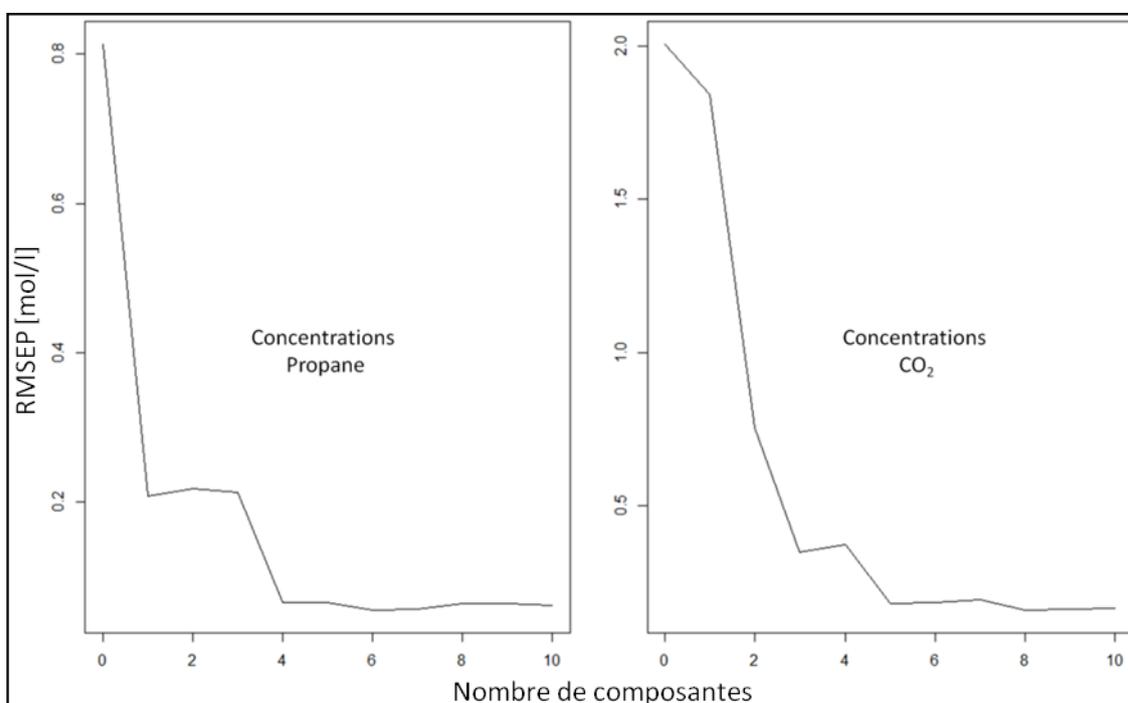


Figure 82: Erreurs moyennes des prédictions des concentrations en fonction du nombre de composantes principales.

On peut voir que pour la prédiction des concentrations de propane, quatre composantes sont suffisantes, tandis qu'il est préférable de prendre les cinq premières composantes pour le CO₂. Ainsi, on choisit cinq composantes pour ce modèle.

Avec cinq composantes, l'erreur moyenne de prédiction pour le propane est :

- 0.064 mol/l (soit maximum 3.2 % d'erreur pour 2 mol/l pour la valeur la plus basse des concentrations de propane).
- 0.18 mol/l pour le CO₂ (soit maximum 2.2 % d'erreur pour 8 mol/l).

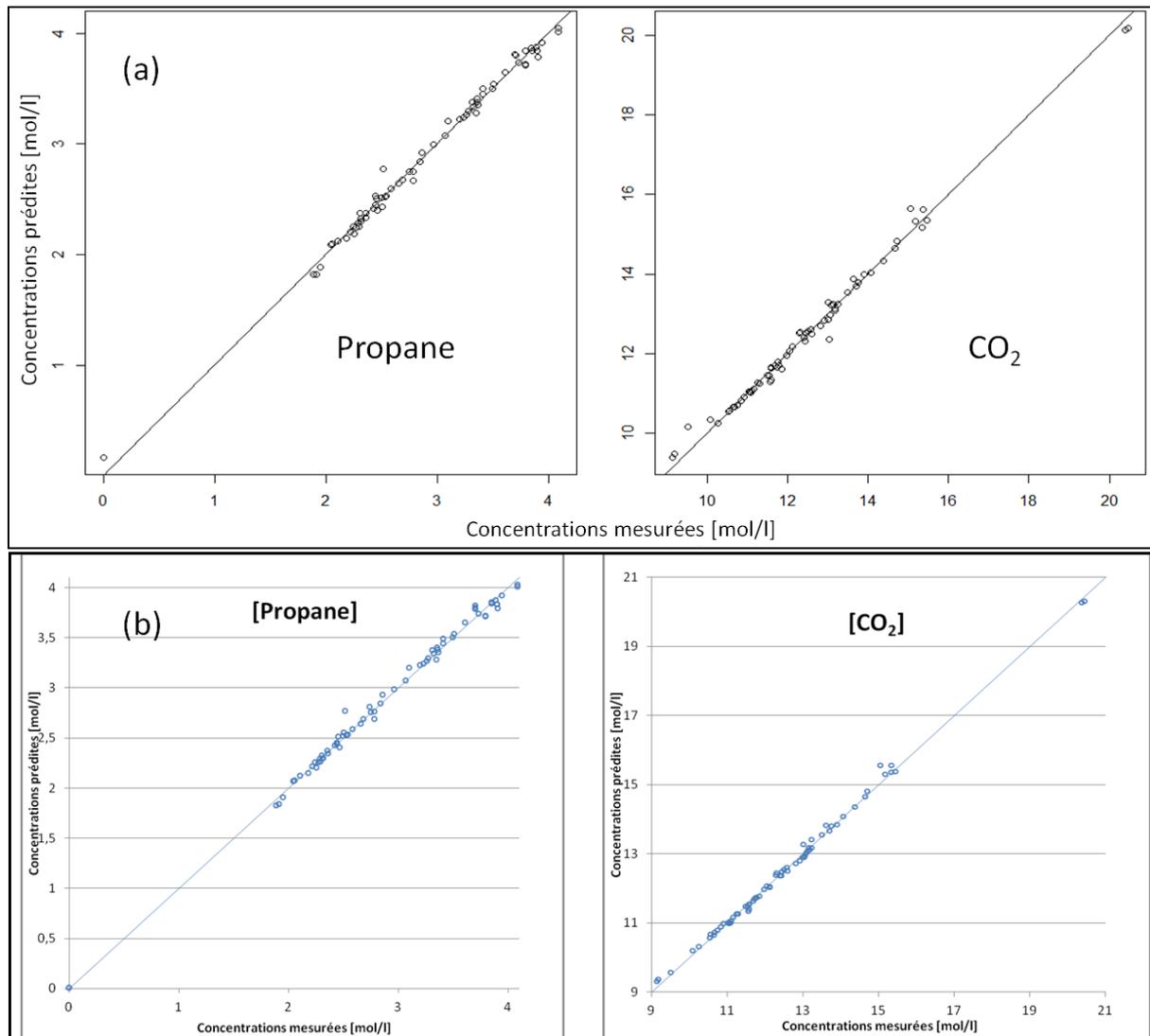


Figure 83: Validation du modèle avec cinq composantes. (a) Validation croisée avec dix segments aléatoires. (b) Utilisation du modèle final avec le set d'entraînement

En Figure 83 (a), les concentrations prédites durant la validation croisée correspondent bien aux concentrations mesurées. Sur ce graphe, on représente les concentrations prédites pour chaque échantillon en utilisant le modèle pour lequel l'échantillon en question n'était pas considéré pour la construction du modèle. Ainsi, on peut détecter de potentiels « outliers », c'est-à-dire des échantillons pour lesquels un fort décalage entre les concentrations prédites et celles mesurées par ailleurs est remarquable (le point serait éloigné de la première bissectrice sur la figure). Les outliers

sont parfois issus d'erreurs de mesure, de manipulation ou de traitement. La validation croisée permet alors de les détecter et de les éliminer afin qu'ils ne polluent pas le modèle final.

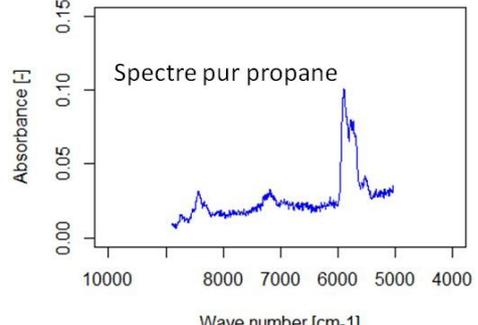
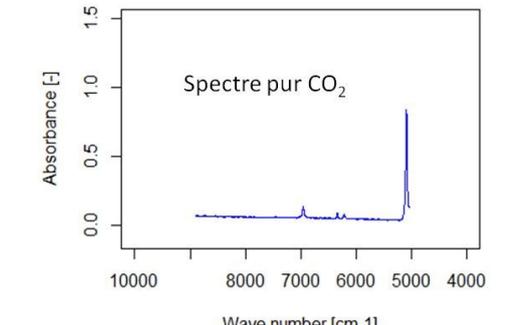
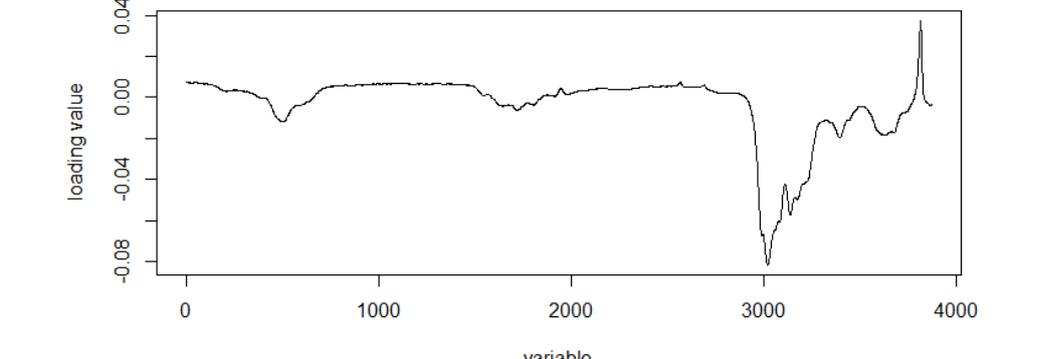
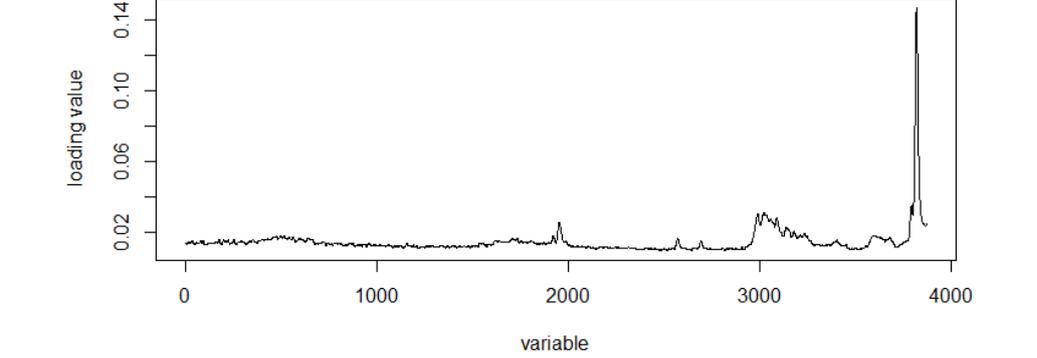
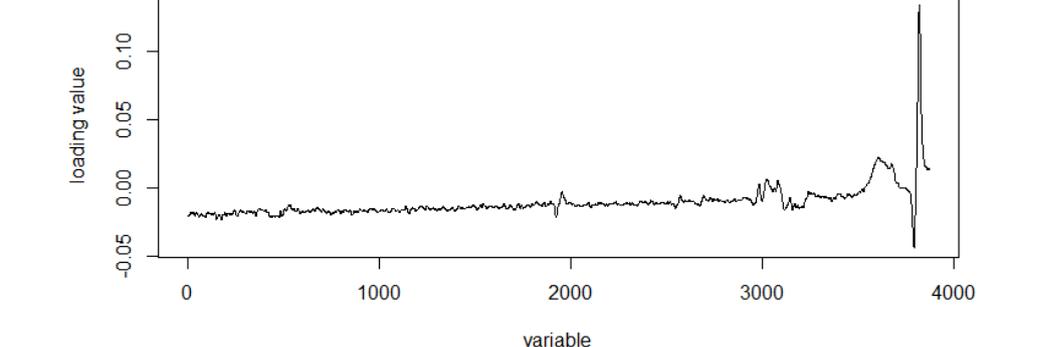
En Figure 83 (b), les points du set d'entraînement ont été confrontés au modèle final (mis au point en utilisant tous ces points). On note évidemment que les points sont plus resserrés autour de la première bissectrice. Cela confirme surtout que la validation croisée utilisée dans ce package de fonctions du logiciel R fonctionne comme attendu.

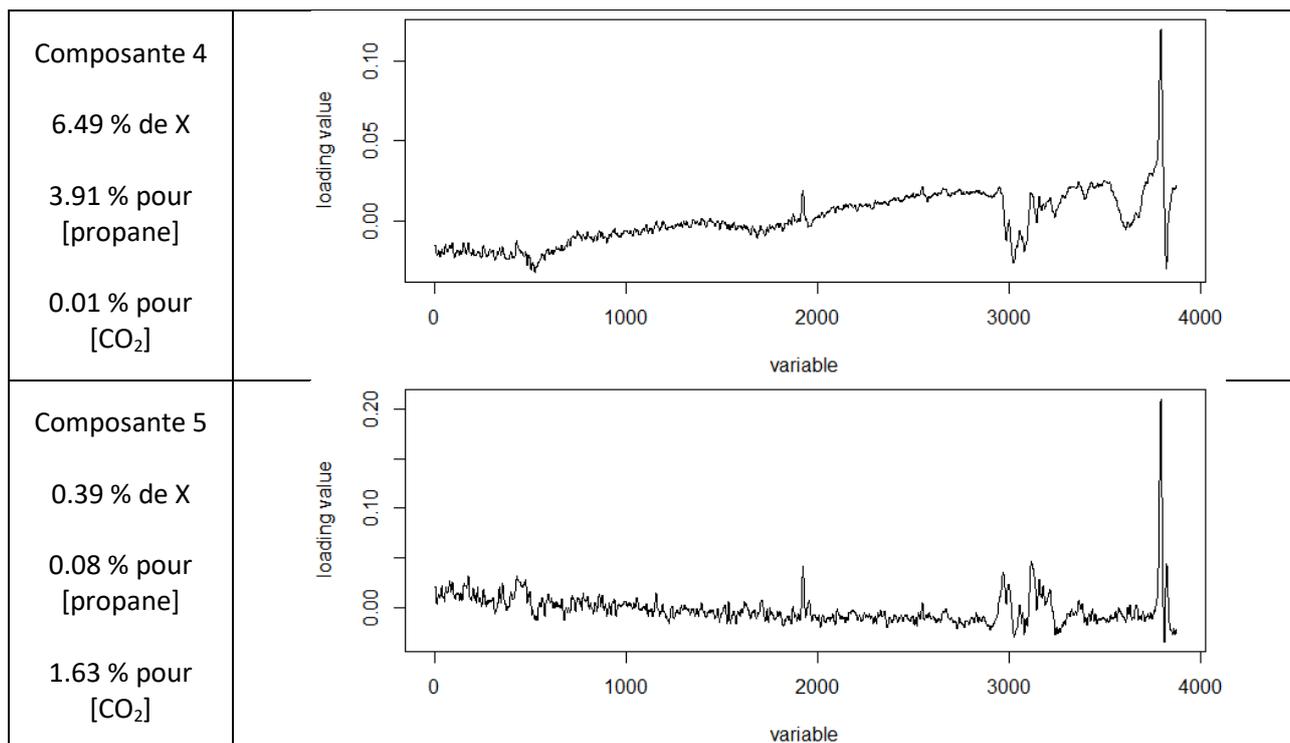
Sur la Figure 82, on avait pu remarquer que toutes les composantes n'augmentent pas la précision pour la détermination des deux concentrations. Ainsi, les composantes 2 et 3 n'apportent rien pour le cas du propane mais sont très caractéristiques des concentrations du CO₂.

Dans le Tableau 13, nous représentons les coefficients de projection (loadings $p^{(k)}$) dans notre espace de départ. L'axe des abscisses représente les variables de départ, numérotées et rangées dans l'ordre, i.e. une unité pour chaque nombre d'onde (et éventuellement les autres variables considérées telles que la pression ou la température). L'ordonnée représente les coefficients permettant de calculer la composante principale à partir des variables initiales. Les cases du tableau sont associées à chacune des premières composantes principales. Ainsi, on peut évaluer le poids de chaque variable initiale dans la composante principale. Les représentations des « loadings » sont semblables à des spectres d'absorption et donc nous pouvons les comparer aux spectres du CO₂ et du propane purs. Leur ressemblance provient du fait que l'on a généré ces axes de manière à y trouver la plus grande variance des données de départ et donc on y retrouve les formes caractéristiques des spectres utilisés. Il est clair que c'est sur les pics principaux qu'on retrouve la variance la plus élevée, ce qui explique que leur poids soit le plus important dans les premières composantes.

Les composantes sont classées par pourcentages décroissants des variances des données d'entrée, ie par ordre de représentativité des données spectrales (matrice X). Autrement dit, la première composante est celle qui comprend la plus grande part de la variance du set d'entraînement.

Tableau 13: Représentation des cinq composantes du modèle.

% variance contenue dans la composante	Propane	CO ₂
-		
<p>Composante 1</p> <p>75.69 % de X</p> <p>93.81 % pour [propane]</p> <p>39.77 % pour [CO₂]</p>	 <p>Cette première composante représente à elle seule presque 94% de la variance des concentrations de propane. On y retrouve le profil du propane. Le fait qu'il soit inversé est courant dans cette représentation (Mevik and Wehrens 2015).</p>	
<p>Composante 2</p> <p>12.05 % de X</p> <p>0.79 % pour [propane]</p> <p>47.31 % pour [CO₂]</p>	 <p>Cette composante fait apparaitre une valeur de poids importante vis-à-vis des variables contenant le pic d'absorption du CO₂.</p>	
<p>Composante 3</p> <p>5.03 % de X</p> <p>1.05 % pour [propane]</p> <p>10.83 % pour [CO₂]</p>		



En passant de composante en composante, on remarque qu'elles ressemblent de plus en plus à un signal bruité. Pour cette raison, ajouter davantage de composantes au modèle peut aller jusqu'à dégrader les capacités de prédiction des concentrations.

Discussion sur la validité d'un modèle linéaire :

Dans un paragraphe précédent sur la loi de Beer-Lambert, nous avons noté que les pics d'absorbance pouvaient s'affaïsser et s'élargir en fonction des conditions de pression et de température. En conséquence, la loi de Beer-Lambert qui implique une relation linéaire entre les concentrations et les absorbances n'est pas entièrement vérifiée pour un nombre d'onde déterminé. Une solution consiste à considérer que c'est plutôt l'intégrale ou la surface sous le pic qui est proportionnelle aux concentrations. On peut donc s'interroger sur la validité d'un modèle linéaire tel que celui que nous utilisons ici.

Une réponse possible est donnée par le fait que nous utilisons pour un pic donné non seulement la hauteur du pic mais aussi toutes les absorbances pour les nombres d'ondes adjacents avec des poids différents pour chaque composante principale. Le fait de considérer des composantes principales qui sont des combinaisons linéaires de toutes les absorbances permet de tenir compte du comportement général d'un pic plus ou moins élargi et a un effet similaire à l'utilisation de la surface sous le pic.

On voit bien sur le Tableau 13 que, pour la première composante principale, les poids reproduisent assez fidèlement les pics tandis que les composantes suivantes semblent n'apporter qu'une petite correction.

De manière générale, les résultats de prédiction obtenus montrent bien que le modèle linéaire est tout à fait suffisant pour relier les spectres aux concentrations avec une précision acceptable.

Utilisation du modèle pour la prédiction :

Le modèle des concentrations construit, on peut l'appliquer à un nouveau spectre pour en prédire les concentrations circulantes. Le spectre subit les mêmes traitements que ceux décrits lors de la préparation du set d'entraînement, puis le modèle détermine des concentrations (Figure 84).

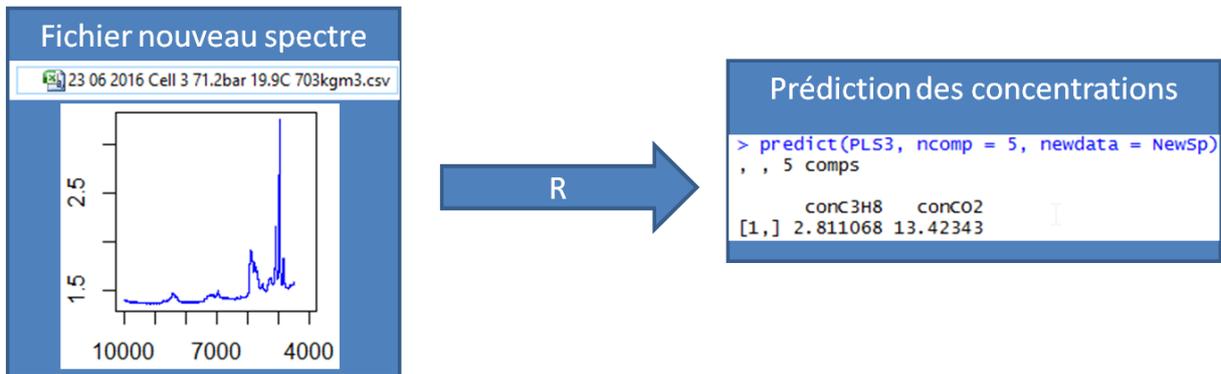


Figure 84: Prédiction des concentrations.

Essais avec les autres cellules optiques :

Des essais d'élargissement à toutes les cellules optiques du modèle obtenu par régression PLS ont été conduits. Quelques résultats de ces essais et discussions sont donnés ci-dessous.

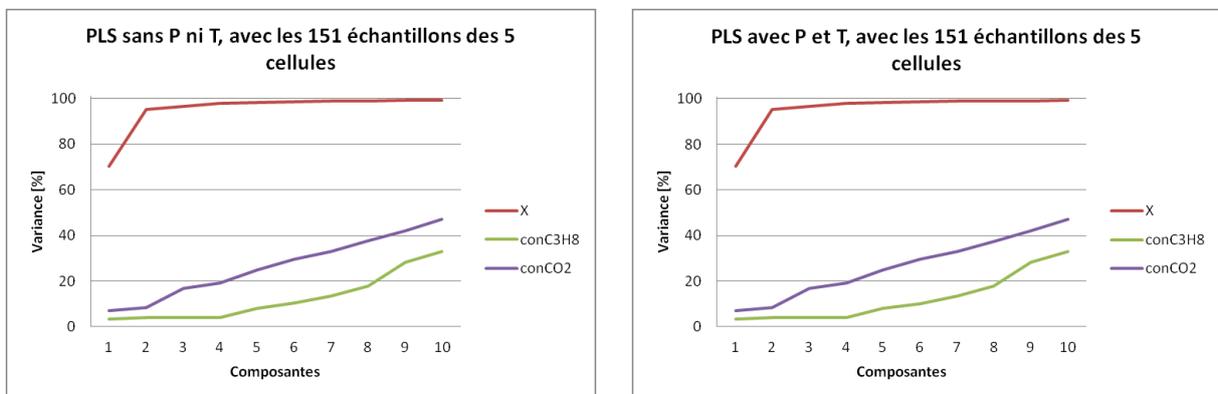


Figure 85: Essais de régression PLS avec les autres cellules. Pourcentages des variances exprimées suivant le nombre de composantes principales considérée.

Les deux graphes de la Figure 85 représentent les pourcentages de variance exprimés par les dix premières composantes. Si la variance de X est rapidement contenue dans les trois premières composantes, ce n'est pas le cas pour des données de concentration. Par ailleurs, on ne note pas d'amélioration avec la prise en compte des données de pression et de température.

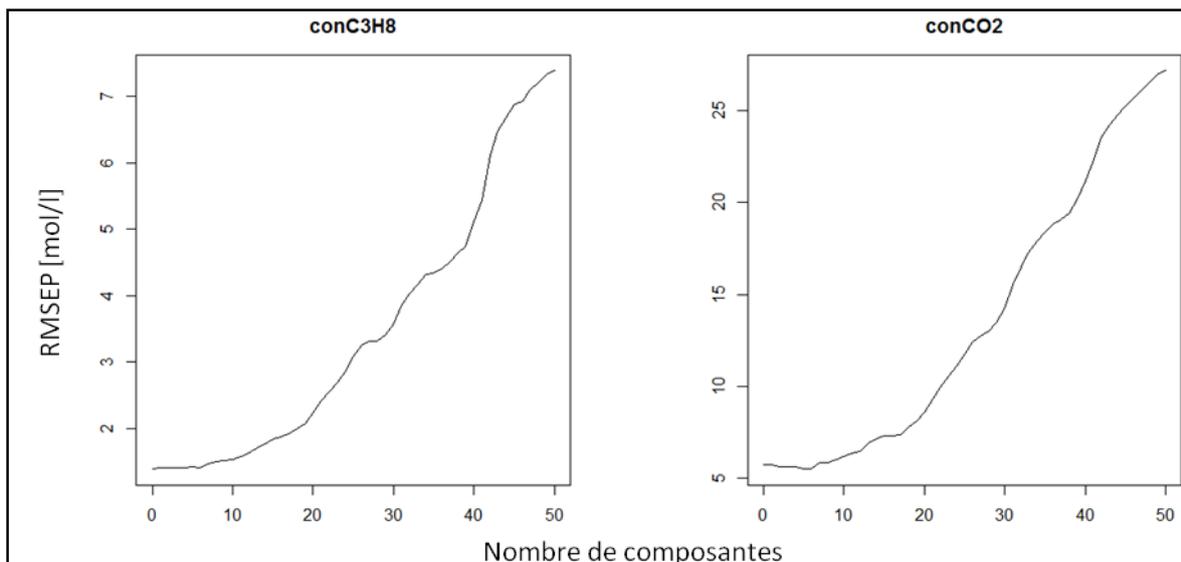


Figure 86 : Essais de régression PLS avec les autres cellules. Pourcentages des variances exprimées suivant le nombre de composantes principales considérées.

En calculant les cinquante premières composantes, et avec tous les spectres des cinq cellules réunies, la précision du modèle annoncée par validation croisée affichée en Figure 86 montre que les modèles générés ne permettent pas la prédiction des concentrations. Les coefficients de projection (« loadings ») associés aux quatre premières composantes sont présentés en Figure 87.

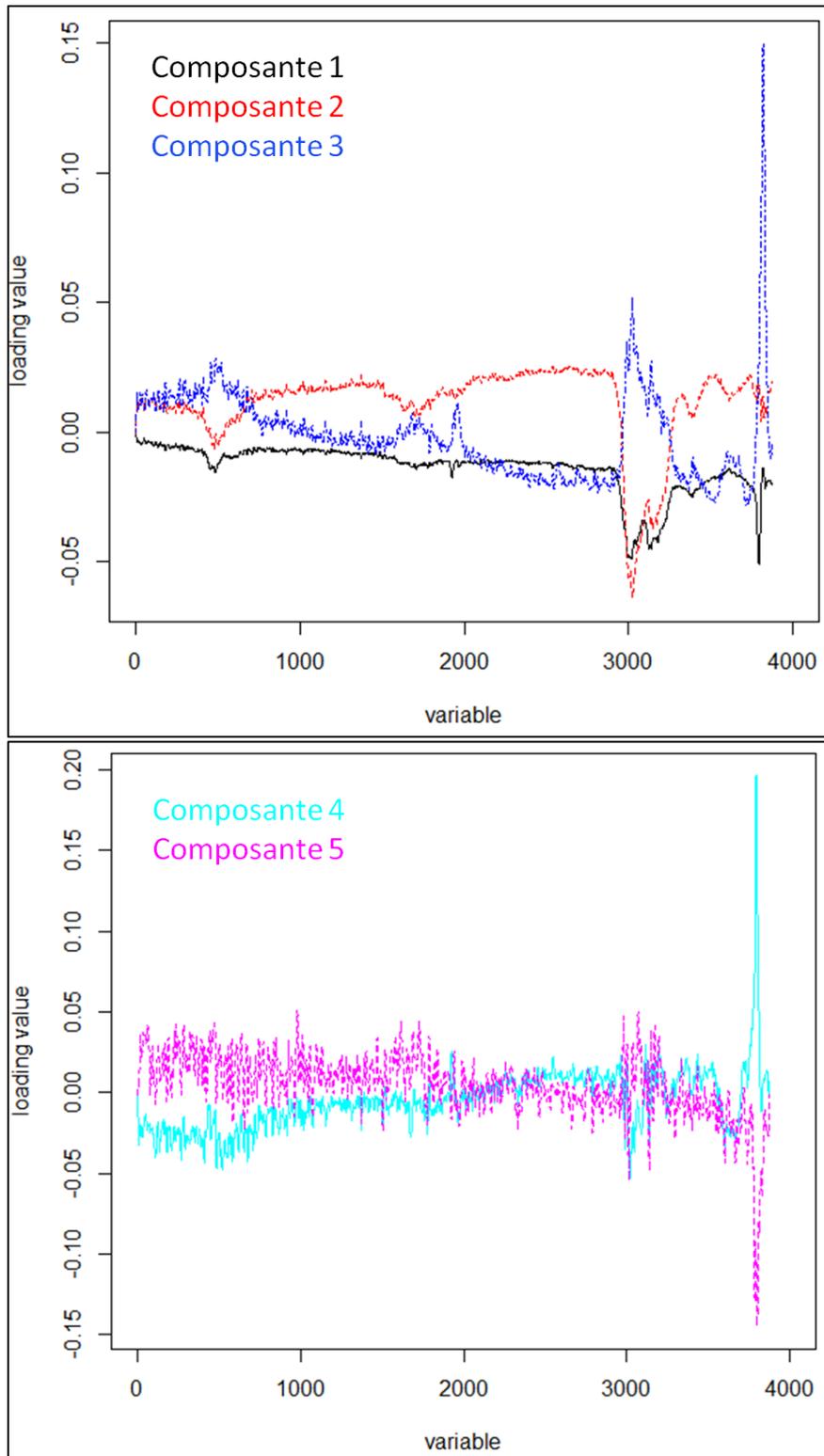


Figure 87: « Loadings » de la régression PLS prenant en compte toutes les cellules et les données de P et T.

Les trois premières composantes semblent cohérentes, car elles affichent une forme proche de celle des données spectrales, mais les composantes 4 et 5 sont essentiellement du bruit, alors que le pourcentage de variance des concentrations ne dépasse pas encore 20 %. Cela montre que l’algorithme ne parvient pas à lier correctement les données de concentrations aux données d’entrée fournies.

La disparité des données telles que des spectres de phase liquide et vapeur, provenant de cellules optiques présentant un chemin optique différent, est probablement une difficulté importante à surmonter. Plusieurs pistes de solutions peuvent être explorées :

- Le prétraitement des spectres, tel qu'une pondération des données spectrales en fonction de la cellule associée.
- Davantage d'échantillons pour l'ensemble des cellules optiques, avec des variations plus grandes des concentrations via l'exploration de mélanges à plus fortes concentrations de propane.
- La segmentation du set d'entraînement suivant la phase liquide, vapeur ou supercritique du fluide, puisque les formes des pics d'absorption en dépendent. Un modèle serait généré par phase considérée.

Un essai de génération de modèle en utilisant seulement les soixante spectres associés à la cellule n°6 a été fait (Figure 88 et 89).

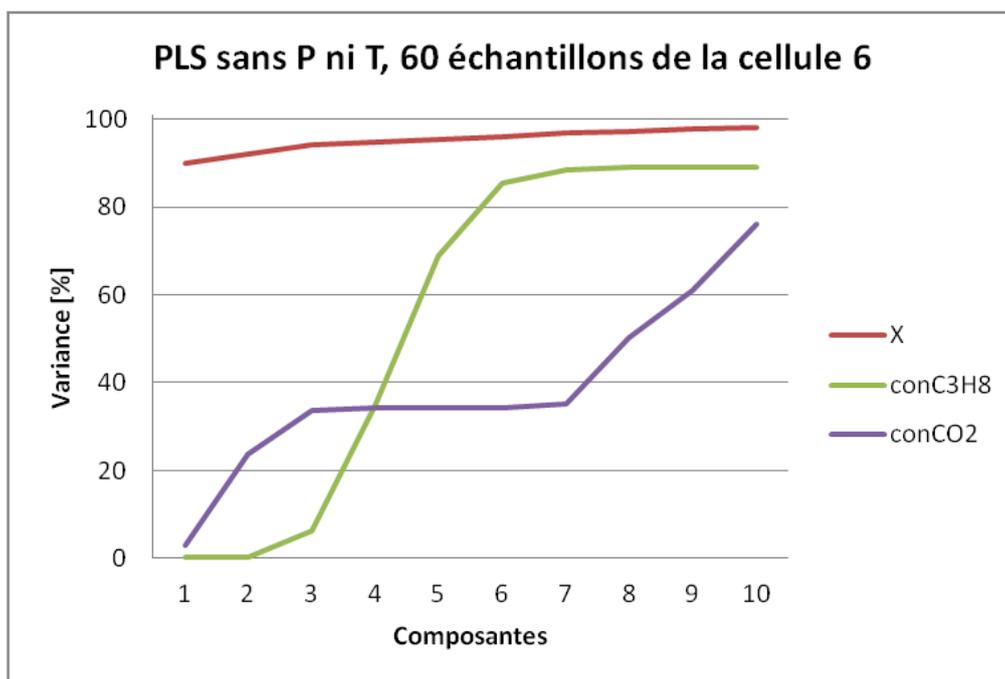


Figure 88 : Régression PLS avec les données issues de la cellule 6. Pourcentages des variances exprimées suivant le nombre de composantes principales considérée.

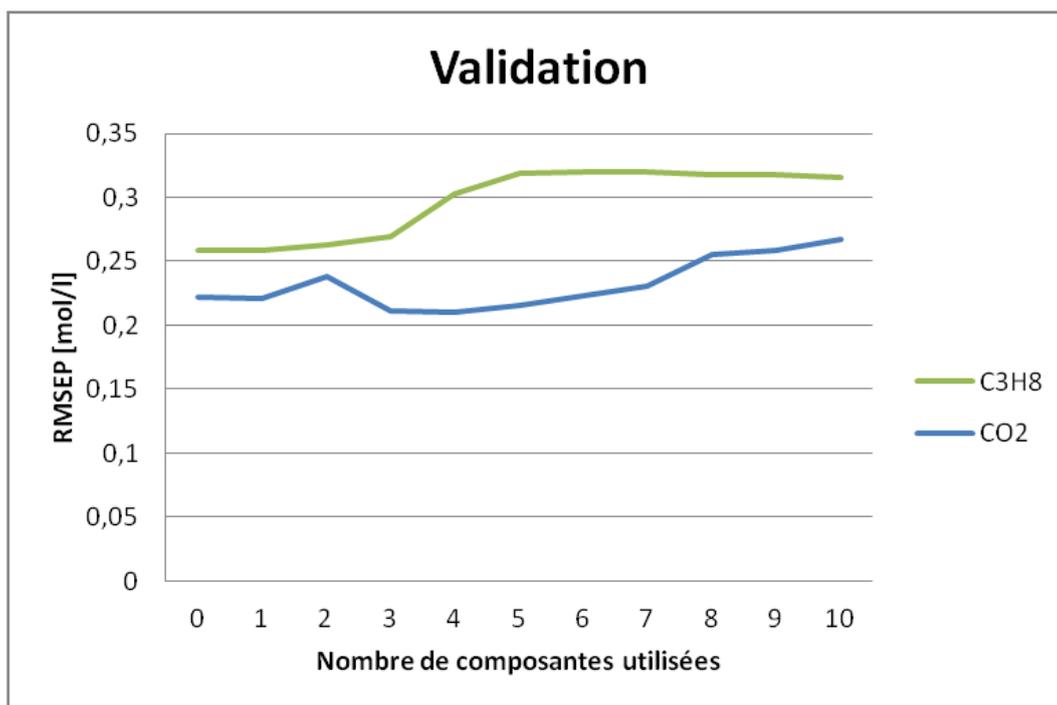


Figure 89: Régression PLS avec les données issues de la cellule 6. Erreurs de prédictions exprimées suivant le nombre de composantes principales considérées.

Les soixante échantillons de la cellule n°6 (aspiration du compresseur) ne semblent pas permettre la création d'un modèle avec moins de dix composantes principales. Ils sont certainement trop peu nombreux. De plus, le fait que cette cellule ne voit circuler que des mélanges de faibles densités (vapeur surchauffée à l'aspiration du compresseur), donc de faibles concentrations, les variations de concentrations absolues sont restreintes (cf partie 5.3, Figure 77).

Finalement et en l'état, il est possible d'avoir un modèle fonctionnel pour la cellule n°3 en entrée du détendeur, car les spectres y montrent une variation des concentrations suffisante et nous disposons d'un nombre d'échantillons suffisant. Pour les autres cellules, davantage d'échantillons pour des valeurs de concentrations différentes de celles déjà obtenues sont nécessaires.

Conclusion chapitre 5

Le banc d'étude cycles utilisant des mélanges à base de CO₂ a été équipé de deux méthodes de mesure de composition circulante. La chromatographie en phase gazeuse permet de faire la mesure des fractions molaires d'un échantillon du fluide en circulation. Cette technique nécessite que la pompe à chaleur ait atteint un régime de fonctionnement stabilisé, et prend en pratique au moins une demi-heure pour l'obtention d'un point de mesure.

La mesure de composition optique fonctionne aujourd'hui de manière satisfaisante pour obtenir les concentrations à l'entrée du détendeur avec des erreurs maximales pour les concentrations de propane et de CO₂ respectivement de 3.2 % et 2.2 % sur la valeur minimale de la gamme de concentration étudiée jusqu'à présent.

Des spectres ont commencé à être enregistrés (44 échantillons à ce jour) pour des mélanges de CO₂ et de R-1234yf, mais sont encore trop peu nombreux pour imaginer obtenir un modèle fonctionnel des concentrations.

Des essais de la régression PLS sur plusieurs cellules en simultané ont été conduits, sans succès jusqu'à présent, même avec la prise en compte des données de pression et de température des échantillons. Il est certainement possible d'avoir un modèle par cellule ou par phase, mais nous ne disposons pas d'assez de données pour chacune des cellules aujourd'hui.

L'augmentation des précisions est possible :

- Le prétraitement des spectres peut encore être adapté. Ce travail est réputé difficile et nécessiterait probablement les conseils d'experts en chimiométrie.
- Davantage d'échantillons pour l'ensemble des cellules optiques, avec des variations plus grandes des concentrations via l'exploration de mélanges à plus fortes concentrations d'additif.
- La segmentation du set d'entraînement suivant la phase liquide, vapeur ou supercritique du fluide, puisque les formes des pics d'absorption en dépendent. Un modèle serait généré par phase considérée.

Du travail reste encore à faire pour intégrer l'acquisition des spectres et leur analyse en temps réel sur l'interface LabView du banc d'essai, mais elle est aujourd'hui possible en parallèle via le logiciel R.

6

ESSAIS DE MELANGES A BASE DE CO₂

6 Essais de mélanges à base de CO₂

La boucle expérimentale de pompe à chaleur a été caractérisée au CO₂ pur (chapitre 4) et la méthode de mesure de composition du mélange circulant est opérationnelle (chapitre 5). Les essais de mélanges à base de CO₂ peuvent à présent être réalisés. Quatre mélanges de CO₂ / propane et un mélange CO₂ / R-1234yf ont pu être évalués dans le cadre de cette étude.

Ce chapitre débute par l'exposé des méthodes et manipulations pratiques appliquées pour tester ces mélanges en limitant les risques d'endommagement de la machine, liés à l'utilisation d'un fluide méconnu. Ensuite les résultats des mesures de performances de ces mélanges et les variations de compositions circulantes sont discutés.

6.1 Chargement des mélanges de fluides frigorigènes

Le chargement en fluide frigorigène de la boucle expérimentale s'effectue avec les règles usuelles de la manipulation des fluides frigorigènes, avec un équipement tel que schématisé en Figure 90 :

- Installation et raccordement des bouteilles de fluides à la boucle expérimentale.
- Tirage au vide de la boucle expérimentale, des manomètres et des flexibles reliant la boucle expérimentale, les bouteilles et la pompe à vide.
- Vérification de la tenue au vide de l'installation (arrêt de la pompe à vide et vérification au manomètre que le vide tient bien).
- Remplissage de la boucle expérimentale avec le fluide dont la pression est la plus faible, en pesant la quantité de fluide sortie de la bouteille.
- Fermeture de la bouteille et de son détendeur.
- Remplissage de la boucle expérimentale avec le second fluide, toujours avec pesée.
- Fermeture de la vanne d'accès à la boucle expérimentale et de la bouteille.
- Démontage des flexibles de raccordement.

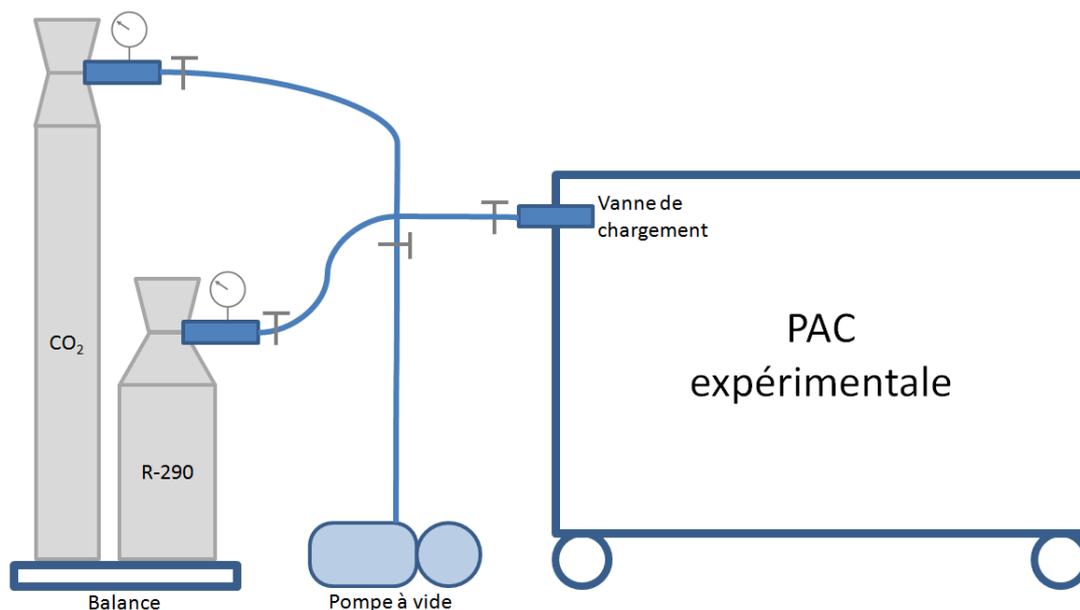


Figure 90: Dispositif de chargement d'un mélange CO₂ / propane.

Pour des raisons de sécurité et du fait de l'utilisation de certains composés inflammables, nous utilisons une pompe à vide ATEX. Les fluides sont introduits dans l'ordre de volatilité, ou de pression de vapeur à température ambiante croissante. C'est pourquoi on introduit le propane avant le CO₂.

Pour la vidange du mélange de l'installation, le fluide est récupéré dans une bouteille de transfert.

6.2 Précautions lors du fonctionnement de la pompe à chaleur avec des mélanges

Nous ne connaissons pas toujours bien les propriétés des mélanges testés ici. Les équilibres de phases des mélanges peuvent parfois être calculés à l'aide de REFPROP par exemple. Mais comme montré au chapitre 2, certaines propriétés de mélanges ne sont pas suffisamment précises par manque de données expérimentales pour la détermination des coefficients des règles de mélange. Ainsi, démarrer une pompe à chaleur avec un mélange dont le comportement n'est pas bien connu peut mettre en danger l'intégrité des composants du banc. Le risque principal réside dans l'aspiration de liquide (incompressible) au compresseur. Le mécanisme de compression pourrait ne pas le supporter et casser.

6.2.1 Démarrage

Le compresseur est hermétique. En partie basse de celui-ci, le mélange de fluides peut s'être solubilisé dans l'huile, pendant sa période d'arrêt. Pour éviter un « coup d'huile » au démarrage, où l'huile est entraînée dans le mécanisme de compression, il convient de chauffer le compresseur au préalable afin de dégazer l'huile du fluide frigorigène qu'elle contient. Sans quoi, le dégazage risque de se faire lors des premières minutes de fonctionnement du compresseur. L'huile peut mousser, entraîner du liquide dans le mécanisme de compression et l'endommager. Ce compresseur ne possède pas de résistance de carter. Par précaution, nous utilisons donc une ceinture chauffante pour le chauffer avant un démarrage. Nous ne le faisons pas lors des essais au CO₂ pur, car le constructeur ne le juge pas nécessaire tant que nous nous assurons que le compresseur n'aspire que de la vapeur surchauffée.

6.2.2 Prévention de liquide à l'aspiration du compresseur

Lors du fonctionnement de la pompe à chaleur, les conditions de travail peuvent être telles que du liquide ou un brouillard (fines gouttelettes de liquide en suspension dans la vapeur) soit admis à l'aspiration du compresseur. La chaleur dégagée par le moteur électrique et les frottements internes du compresseur peuvent suffire à évaporer une faible quantité de liquide dans le compresseur. Mais nous ne pouvons pas maîtriser le titre de vapeur pour les mélanges. Il est préférable d'écartier tout risque de dégradation du compresseur en évitant tant que faire se peut d'y introduire du liquide.

L'utilisation d'un voyant à l'aspiration du compresseur est possible pour que l'opérateur puisse vérifier la circulation d'une vapeur sèche. Dans notre cas, nous disposons d'une cellule optique pour l'acquisition des spectres proche infrarouge à l'aspiration du compresseur. Lors des premiers essais au CO₂ pur, nous avons observé l'impact de la disparition de la surchauffe à l'aspiration du compresseur sur le spectre d'absorption du fluide (Figure 91). On interprète l'augmentation du bruit du signal, et l'augmentation du niveau d'absorbance (ligne de base), par la présence d'un brouillard qui ferait saturer la mesure d'absorbance au spectromètre. Le faisceau lumineux est dispersé lors de son passage dans le brouillard, où les gouttelettes diffusent la lumière. Le signal lumineux arrive beaucoup plus faiblement au détecteur du spectromètre que lorsqu'il traverse une phase homogène et monophasique. Cette transformation du signal concorde avec des observations faites en l'absence

de surchauffe du fluide pour le CO₂ pur. Nous pouvons utiliser ce comportement pour détecter l'absence de surchauffe.

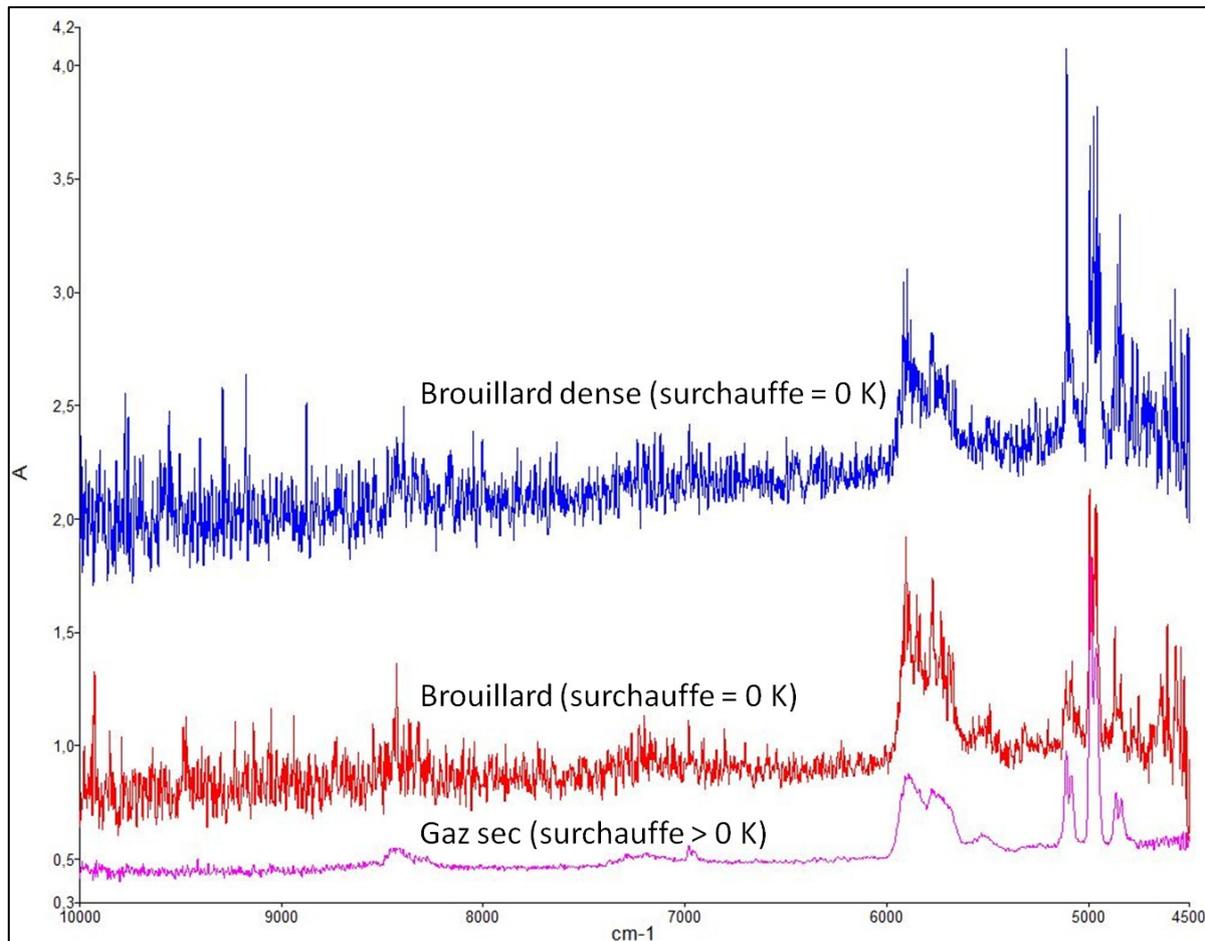


Figure 91: Impact de la surchauffe à l'aspiration du compresseur sur le spectre d'absorption.

Lors de l'essai d'un mélange, l'observation d'un spectre très bruité et/ou saturé à l'aspiration du compresseur indique alors qu'il y a un risque d'aspiration de liquide au compresseur. Le détendeur ne pourra pas être ouvert davantage et donc des niveaux de haute pression inférieurs ne pourront être explorés. Pour pouvoir descendre plus bas en pression (côté HP), il faut faire fonctionner la pompe à chaleur avec une charge en fluide plus faible.

6.2.3 Gestion de l'inflammabilité et toxicité des fluides frigorigènes

Cette étude expérimentale prévoit l'utilisation du propane comme additif au CO₂. Le propane (R-290) est classé dans la catégorie A3 des fluides inflammables, selon la norme européenne EN-378 relative aux mesures de protection environnementale et de sécurité des pompes à chaleur et des systèmes de réfrigération. Selon la catégorie du fluide, la hauteur de la machine et la surface au sol de la pièce, une masse maximale de fluide ne peut être dépassée sans avoir à mettre en place des systèmes de sécurité supplémentaires.

En se référant à cette norme, considérant que la machine est placée à la hauteur d'un appareil de type mural, dans une pièce de 20 m² environ, la masse maximale de propane autorisée est de 338 g. Dans cette étude, nous ne dépasserons pas la masse maximale de 180 g. Par ailleurs, le banc est

équipé d'un détecteur de CO₂, qui permet de détecter une fuite et active automatiquement un extracteur d'air dans la pièce, assurant ainsi la sécurité du personnel du laboratoire.

6.3 Mesures des performances énergétiques

Les performances des mélanges sont relevées directement dans la boucle expérimentale. Il s'agit d'évaluer le potentiel de chaque mélange par rapport au CO₂ pur. Ainsi, la charge n'est pas particulièrement optimisée dans le sens où elle n'influe que relativement peu sur la performance mais surtout sur la plage de fonctionnement (Carvalho, Melo, and Pereira 2016). Si un mélange d'une certaine composition montre une augmentation du COP, alors il sera intéressant de chercher la charge optimale pour ce mélange.

Les graphiques ci-dessous vont successivement présenter les mesures effectuées pour des proportions croissantes de propane. Les coefficients de performances obtenus sont mis en regard avec les performances de la pompe à chaleur lorsqu'elle fonctionnait au CO₂ pur (chapitre 4). Sur chaque figure apparaîtra également une estimation de la pression critique du mélange, afin de pouvoir différencier les points de fonctionnement transcritiques et subcritiques. Ces pressions critiques sont calculées à partir d'un polynôme de régression (Figure 92), dérivé des mesures de points critiques faites par Niesen et Rainwater (1990) auxquelles nous avons ajouté la pression critique du CO₂ pur issue de REFPROP 9.0. Les premières mesures de performance d'un mélange CO₂ / R-1234yf seront aussi présentées dans ce chapitre.

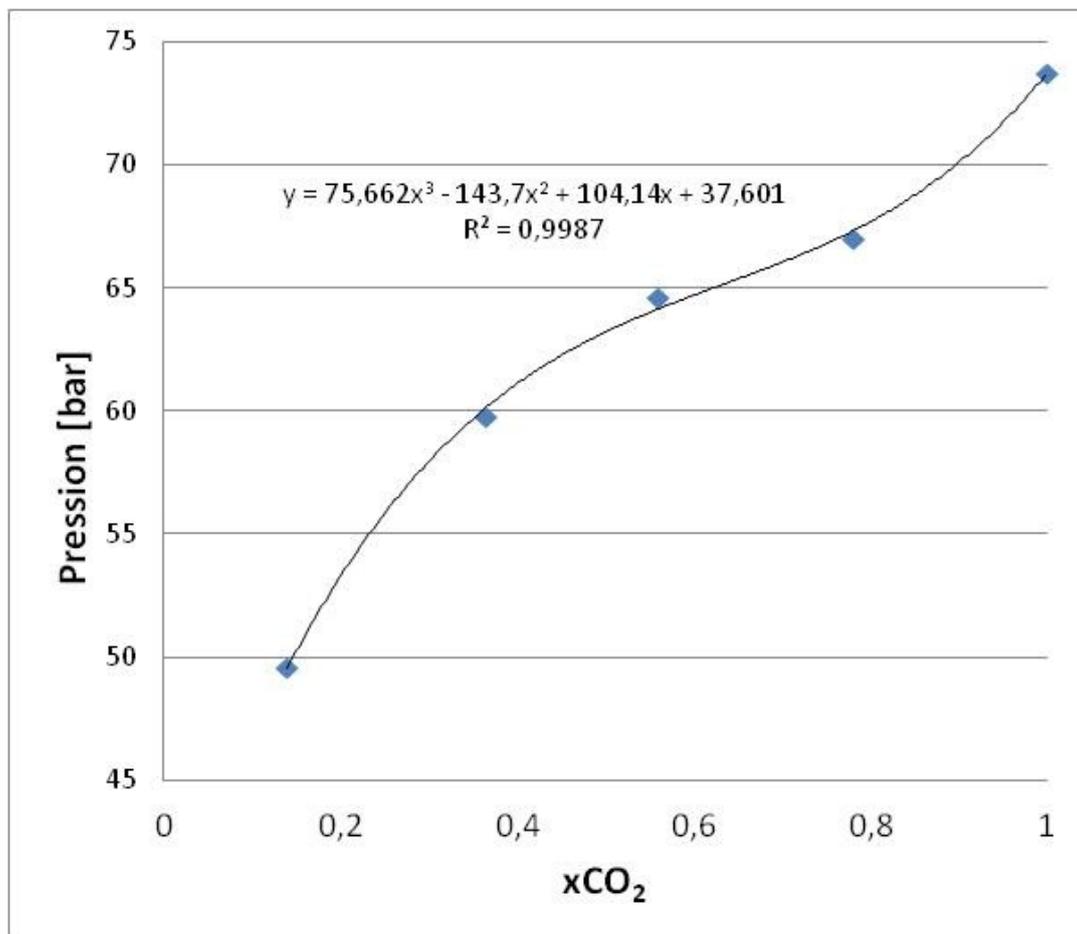


Figure 92: Pressions critiques des mélanges CO₂ + Propane (Niesen and Rainwater 1990).

La précision des pressions critiques mesurées par Niesen et Rainwater est annoncée à 0.05 %.

Les mesures de performances au CO₂ pur (Figure 93) servent de référence. Les courbes ci-dessous sont représentatives des mesures faites au CO₂ pur, avec une précision de 3 % pour le régime chauffage, et de 1,4 % en ECS.

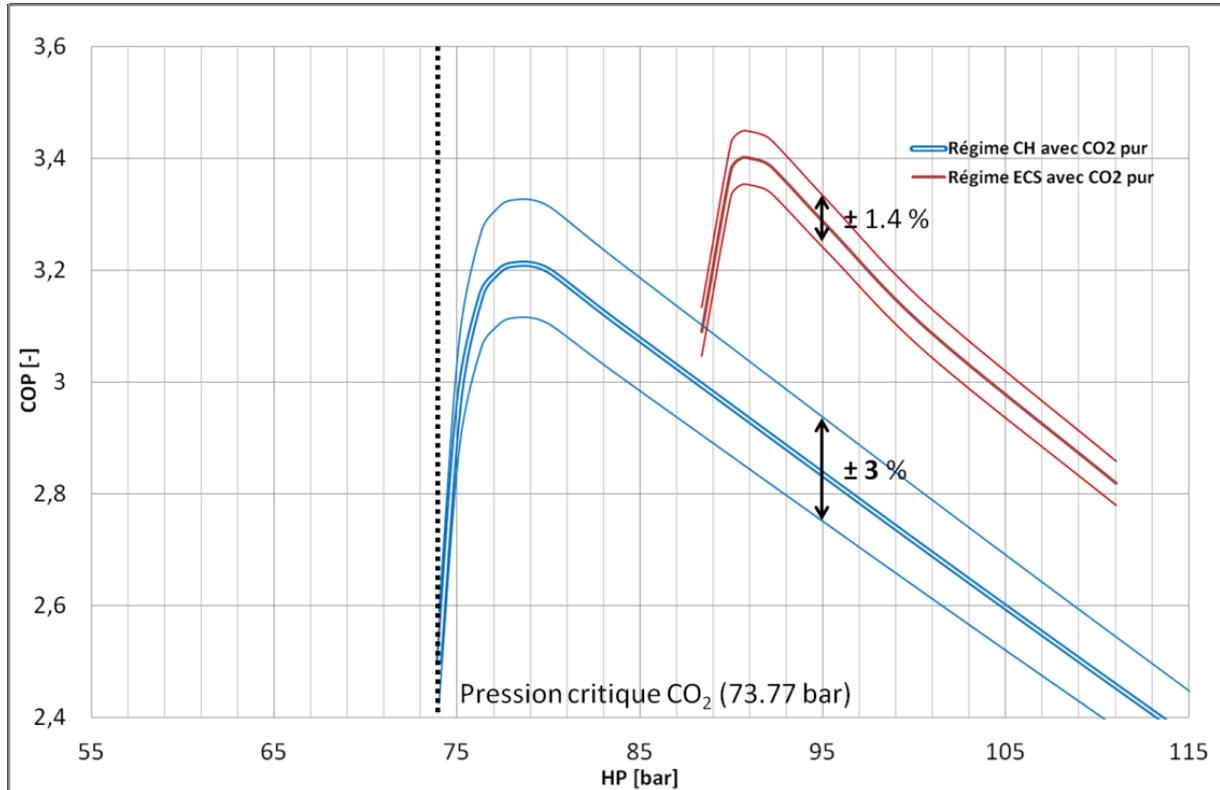


Figure 93: Performances au CO₂ pur.

Les mesures avec les mélanges ont été effectuées pour les mêmes régimes de fonctionnement (chauffage et ECS).

Pour l'analyse des cycles utilisant des mélanges, nous nous appuyons sur REFPROP pour calculer les grandeurs énergétiques et exergetiques, car nous n'avons pas trouvé d'outil plus adapté à ce jour. Il est donc nécessaire de prendre des précautions quant aux analyses de cycles thermodynamique de mélanges assistées par REFPROP. Tout au plus, nous nous servons de ces calculs pour tenter de déterminer des tendances.

Observons maintenant l'impact de l'ajout de propane sur les COP et les pressions de fonctionnement. Les proportions de propane sont en pourcentage massique (ou molaire, c'est équivalent avec le propane) du mélange circulant, le complément étant du CO₂.

6.3.1 7% de propane

Les mesures de COP pour environ 7% de propane en circulation sont disponibles dans la Figure 94. Pour les deux régimes de fonctionnement, les pressions sont sensiblement réduites par rapport au CO₂ pur. Le taux de compression est donc réduit.

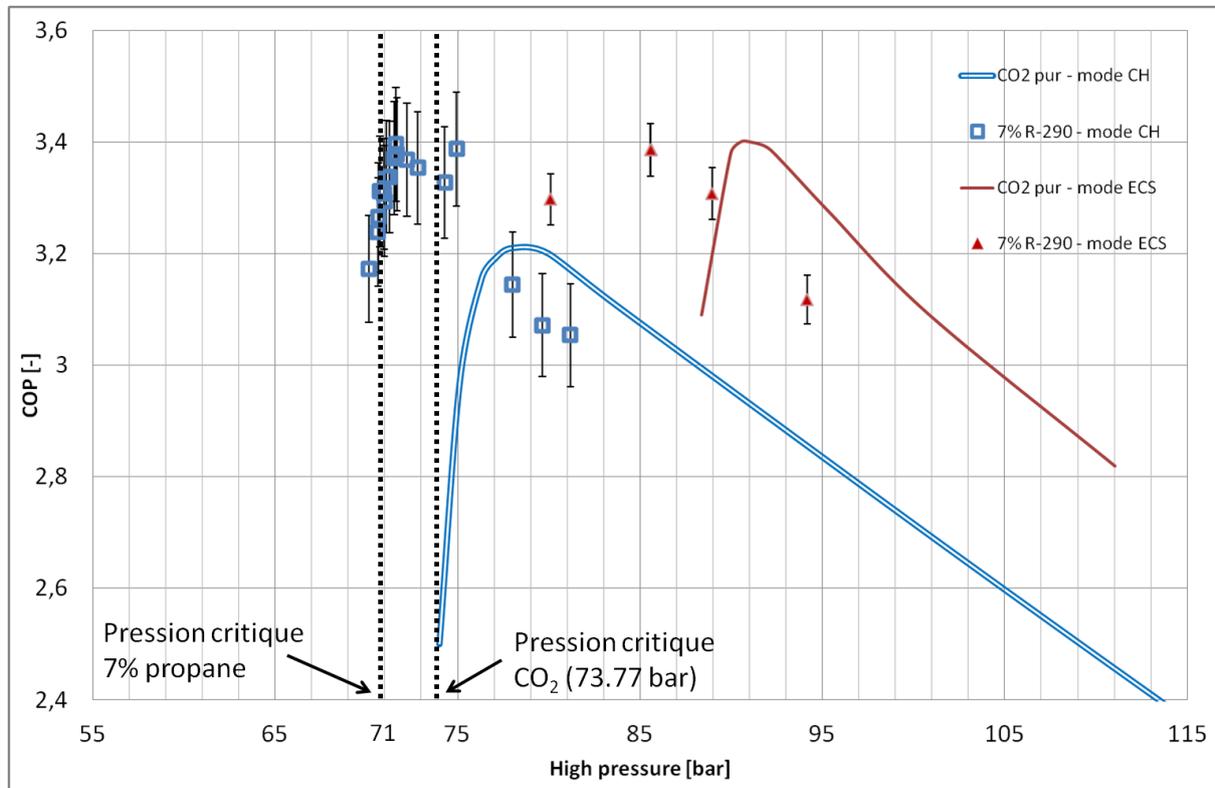


Figure 94: Performances pour 7% de propane.

En régime de production d'eau chaude sanitaire (ECS), les points de mesure recueillis jusqu' alors montrent un COP maximal similaire à celui obtenu avec le CO₂ pur, mais avec un rendement effectif du compresseur inférieur de 0,08 par rapport aux essais avec le CO₂ pur. La pression optimale est en revanche réduite avec l'utilisation de ce mélange.

Les performances de la machine en production d'eau de chauffage (CH) sont intéressantes, atteignant un COP maximal de 3,4 à la haute pression (HP) de 71,6 bar. Un COP maximal de 3,3 à 80 bar avait été obtenu avec le CO₂ pur. La HP optimale de ce mélange pour ce régime de fonctionnement se trouve proche de la pression critique de mélange estimée. Par ailleurs, si on en croit REFPROP 9.1, le rendement effectif du compresseur est de 0,56. C'est inférieur au rendement effectif de 0,60 du compresseur lorsqu'il fonctionnait au CO₂ pur. Ainsi, si le compresseur avait conservé une efficacité équivalente, l'augmentation de la performance aurait été encore plus marquée.

Afin de nous conforter au sujet de la validité des calculs énergétiques réalisés par REFPROP, nous avons examiné le bilan à l'échangeur haute pression (Figure 95), en utilisant quelques points de mesure sélectionnés aléatoirement.

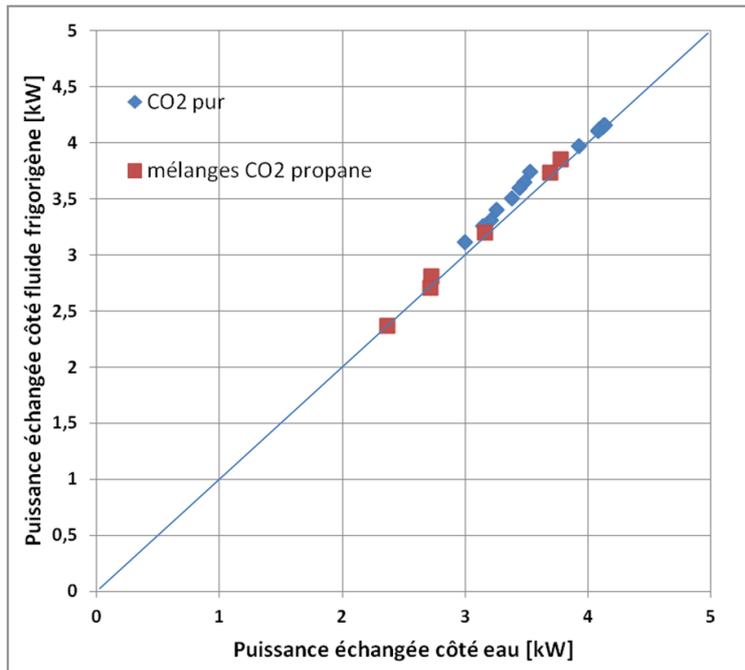


Figure 95: Bilans à l'échangeur HP.

L'évolution du rendement exergetique (Figure 96) suit fidèlement l'évolution du COP avec la variation de la haute pression. Pour rappel, le rendement exergetique est le rapport entre les travaux idéaux des étapes du cycle et le travail réel fourni par le compresseur.

Le bilan à l'échangeur HP se vérifie avec le mélange CO₂ / Propane aussi bien que pour des mesures qui avaient été faites au CO₂ pur. Les calculs énergétiques tels que pour les enthalpies nous semblent alors cohérents. Cela nous conforte dans l'idée que REFPROP peut nous aider à analyser le fonctionnement de la pompe à chaleur travaillant avec ce mélange.

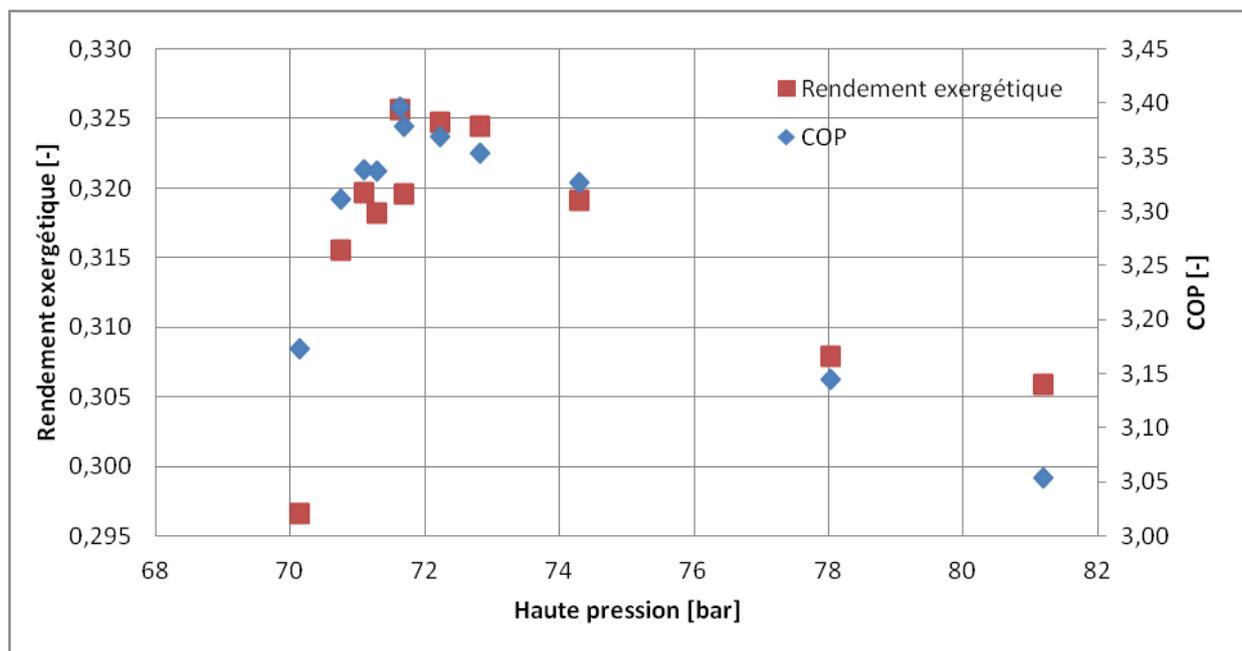


Figure 96: Evolution du rendement exergetique et du COP en fonction de la haute pression, pour environ 7 % de propane, en mode chauffage.

La Figure 97 détaille les évolutions, pour chaque étape du cycle, des pertes par irréversibilités par rapport à la puissance utile de la PAC, en suivant la variation de la haute pression (HP).

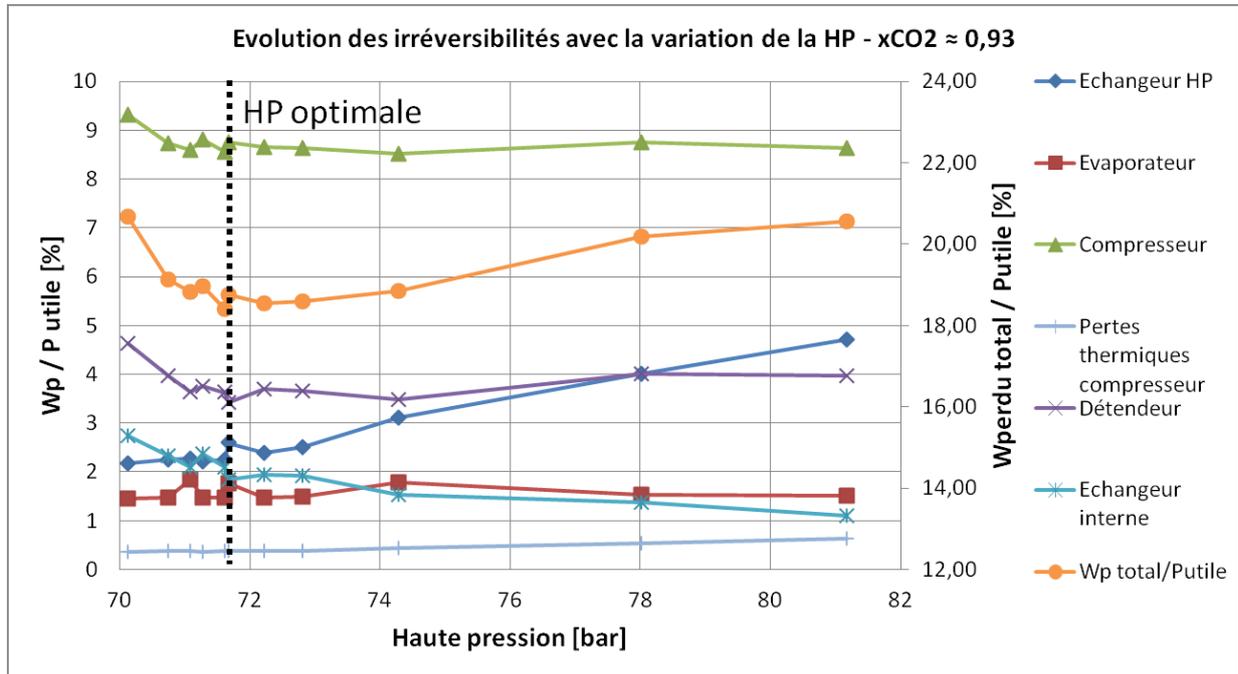


Figure 97: Evolution des irréversibilités en fonction de la haute pression, pour environ 7 % de propane, en mode chauffage.

L'évolution la plus importante concerne le travail perdu associé à l'échangeur haute pression. Le travail perdu total divisé par la puissance utile de la PAC montre un minimum correspondant à la HP optimale de ce régime de fonctionnement. Ce minimum correspond au compromis fait principalement entre les pertes lors de la compression et celles associées à l'échangeur HP.

6.3.2 15% de propane

Les mesures de COP pour environ 15% de propane en circulation sont disponibles sur la Figure 98. Pour les deux régimes, les pressions de fonctionnement sont réduites de manière très significative (entre 5 et 10 bar côté HP).

Il est à noter que la pompe à chaleur ait été capable de fonctionner sur le régime chauffage avec une HP inférieure à la pression critique du mélange. Ce n'était pas le cas pour le CO_2 pur. Le régime ECS n'est ici possible qu'en cycle transcritique. L'addition de propane permet donc bien de fonctionner avec un cycle subcritique en mode chauffage et un cycle transcritique pour la production d'eau chaude sanitaire.

Les performances en ECS ne semblent pas s'être améliorées, malgré la diminution des pressions de fonctionnement. L'évolution des performances en chauffage reste dans l'incertitude de mesure.

Les températures de refoulement (Tableau 14) du compresseur ont également diminué. En régimes chauffage et ECS à leurs pressions optimales, les températures de refoulement sont respectivement passées de 81 à 71 °C et 99 à 91 °C. En revanche, la puissance utile de la pompe à chaleur a été réduite de 5 à 10 %.

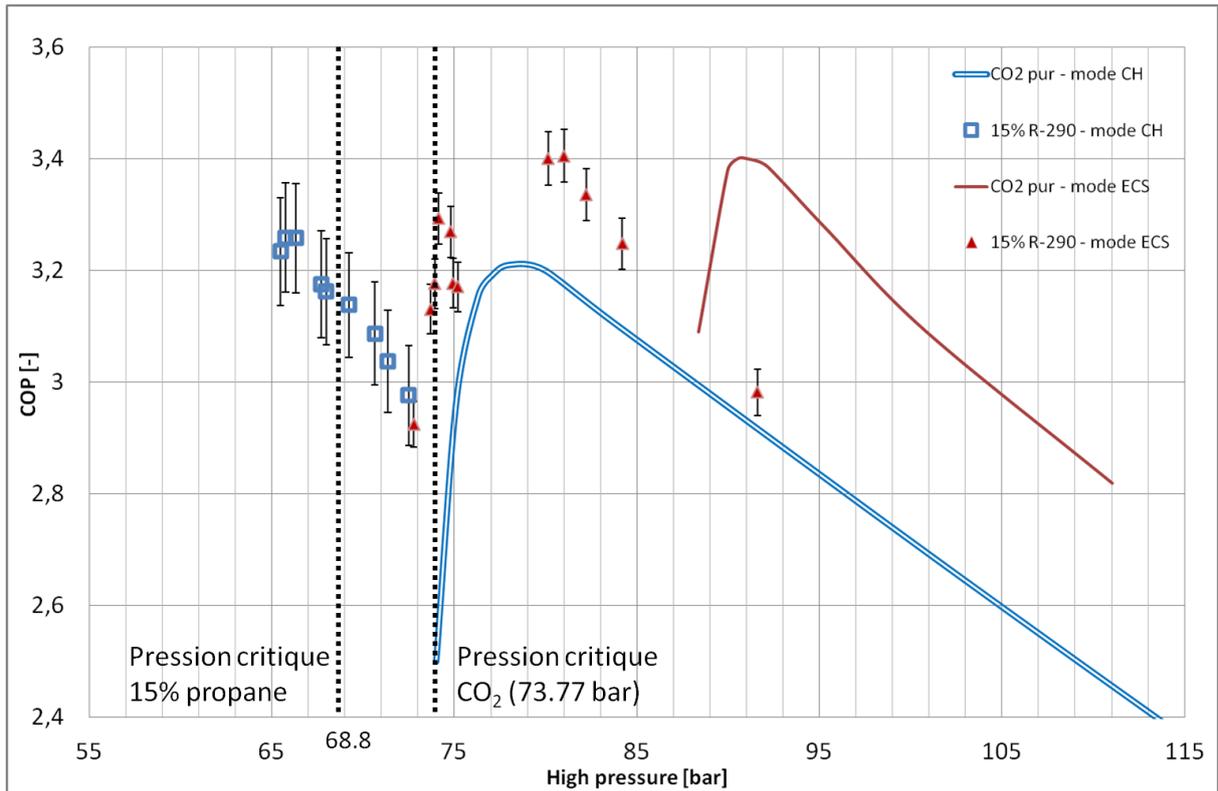


Figure 98: Performances pour 15% de propane.

Pour information, la charge de ce mélange dans la boucle expérimentale n'est pas précisément connue car une fuite (sur une vanne 4 voies) avait eu lieu. N'ayant que relativement peu de points de mesure, nous avons choisi de les conserver. La charge est probablement trop faible, et globalement le rendement effectif du compresseur est dégradé (0,56 au lieu de 0,60) lors des mesures en régime chauffage. Il conviendrait de tester à nouveau cette composition avec une charge plus importante.

6.3.3 18% de propane

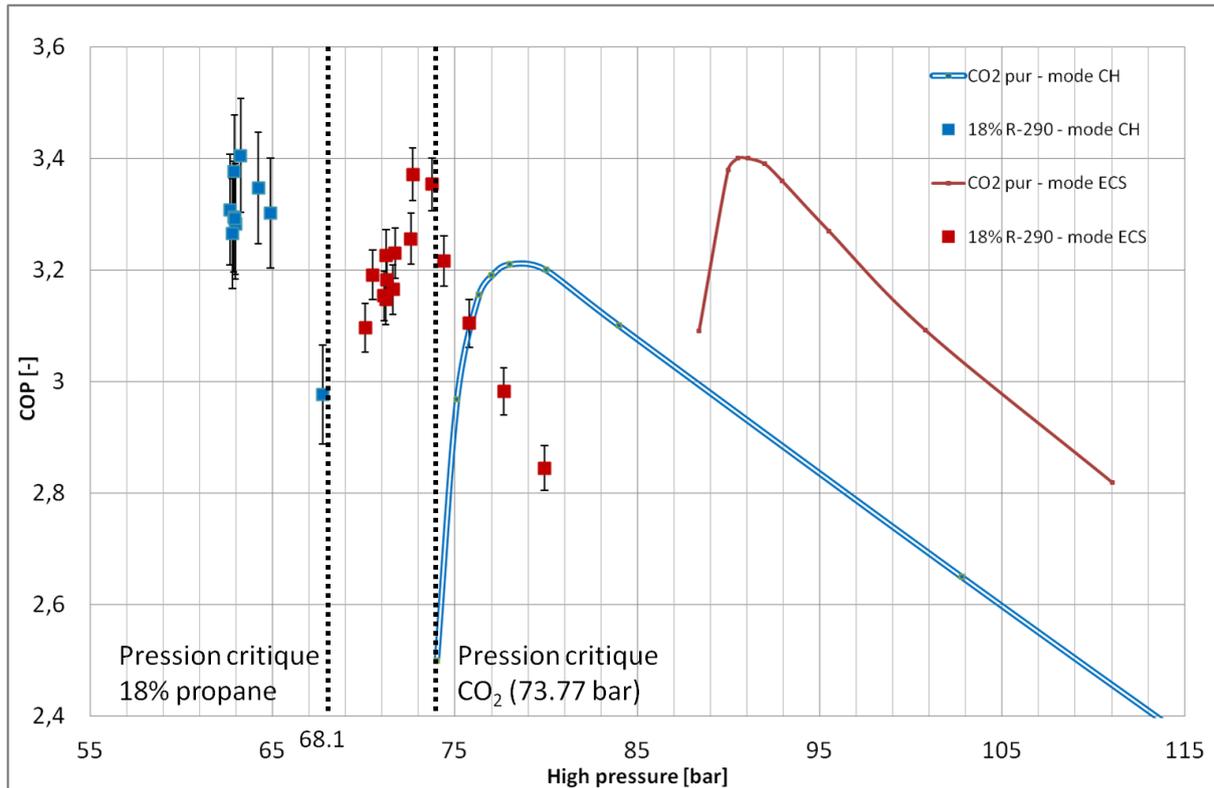


Figure 99: Performances pour 18% de propane.

Avec 18% de propane en circulation, tous les points de mesure en régime chauffage sont subcritiques, et transcritiques en ECS (Figure 99).

Le COP maximal en chauffage atteint 3,4 pour une HP de 63 bar. C'est une augmentation de performance tout juste significative (l'incertitude du COP dans ce domaine est d'environ 0,1) par rapport au CO₂ pur. On observe une réduction de la HP optimale de 17 bar. D'ailleurs, pour le régime chauffage, l'incidence de l'ouverture du détendeur sur le niveau de haute pression n'est plus visible au delà d'une certaine valeur, et la HP atteint un seuil minimal. En effet, lors d'un cycle avec condensation d'un mélange zéotrope, la haute pression est principalement déterminée par la température du point de bulle, imposée ici par le régime d'eau de chauffage. L'ouverture du détendeur n'a alors que peu d'influence sur la HP, mais elle détermine la surchauffe en sortie d'évaporateur.

6.3.4 23% de propane

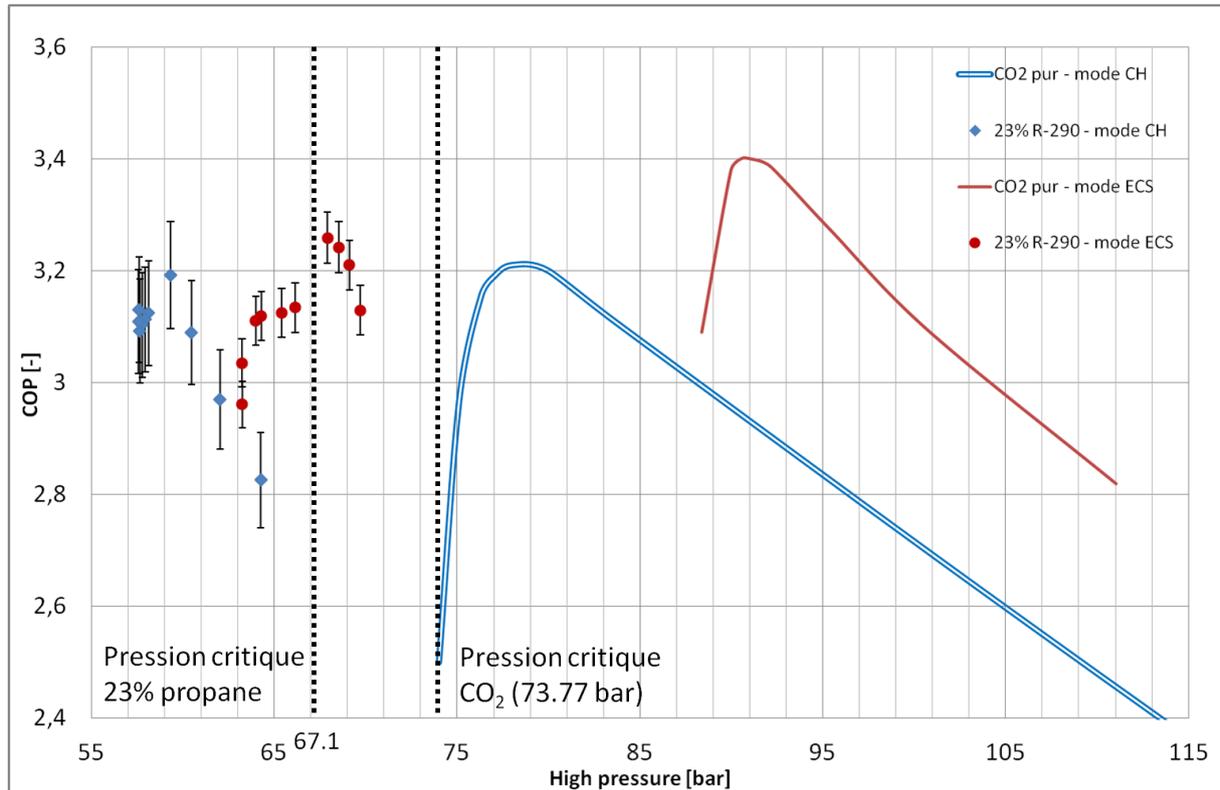


Figure 100: Performances pour environ 23% de propane.

Les performances des deux modes de fonctionnement sont globalement en retrait par rapport au CO₂ pur (Figure 100). Le comportement en chauffage est similaire à celui avec 18 % de propane avec, cette fois-ci, des COP inférieurs à ceux obtenus avec les autres mélanges. Les pressions de fonctionnement sont toujours en réduction par rapport aux mélanges plus riches en CO₂. Avec environ 23% en masse de propane dans le mélange, il devient possible de passer en cycle subcritique avec le régime de production d'eau chaude sanitaire. On remarque aussi une nette dégradation du COP en régime ECS lorsque la HP devient inférieure à la pression critique du mélange. Ce comportement est intéressant, et mérite une analyse un peu plus poussée du comportement du cycle lors de cette série de mesure en régime ECS. Une analyse exergetique (Figure 101) montre une nette dégradation du rendement exergetique lors du passage du cycle en régime de fonctionnement subcritique (aux pressions inférieures à la pression critique du mélange).

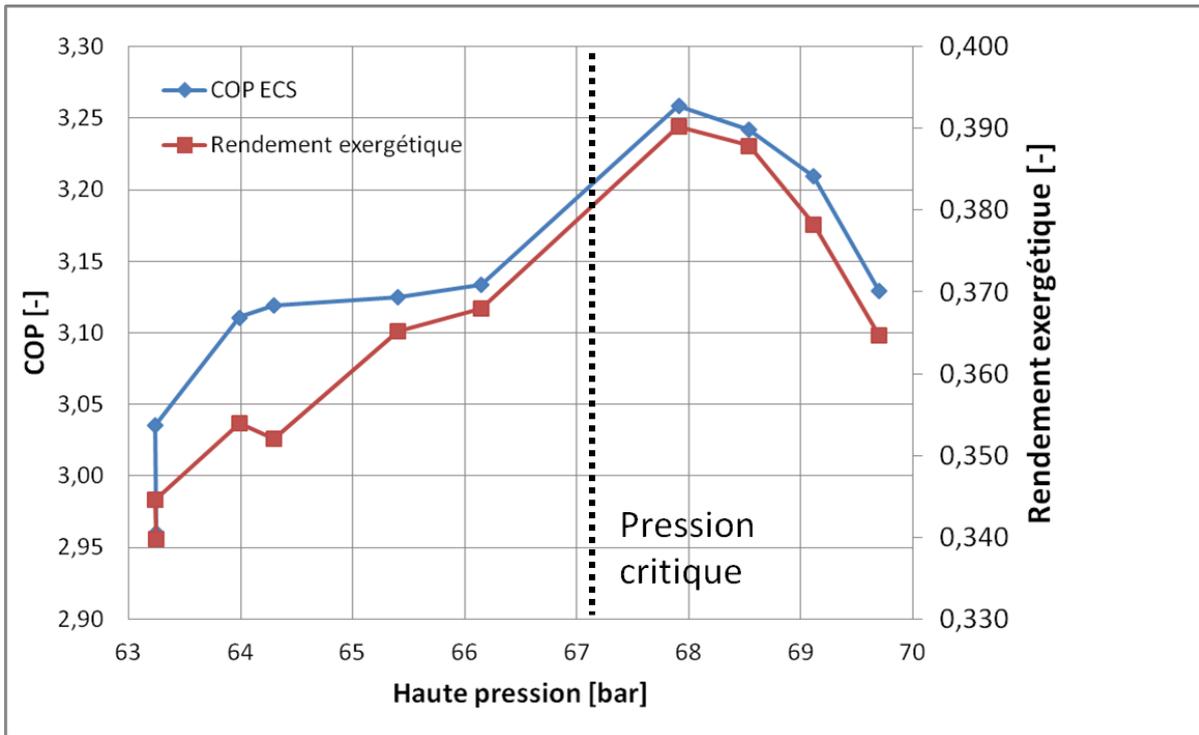


Figure 101: Evolution des irréversibilités en fonction de la haute pression, pour environ 23 % de propane, en mode ECS.

6.3.5 Evaluation des mélanges CO₂ et propane

Les résultats des optimums de performance pour les différents mélanges testés sont disponibles dans le **Tableau 14**. Le détail de ces points de mesure est disponible en **annexe 3.2**. La **Figure 102** montre l'évolution du COP maximal en fonction de la fraction molaire de CO₂ en circulation. Les rendements effectifs du compresseur (travail isentropique sur la puissance électrique absorbée), la surchauffe à l'aspiration du compresseur et le glissement de température lors de l'évaporation ont été estimés via REFPROP 9.0, à partir des mesures de températures et de pressions. Pour rappel, afin d'obtenir une relative confiance dans les calculs énergétiques des mélanges, nous avons vérifié les bilans thermiques aux échangeurs (paragraphe 6.3.1). Ils sont aussi bons lors de l'exploitation des données sous REFPROP 9.0 avec les mélanges CO₂ + propane qu'avec les mesures au CO₂ pur. Cette observation est rassurante quant aux calculs d'enthalpies des mélanges considérés ici.

Tableau 14: Mesures optimales obtenues pour chaque mélange.

Part de C3H8 [%]	Mode	Charge totale [g]	xCO2 [-]	HP opti [bar]	COP max	T sortie compresseur [°C]	Vitesse compresseur [V]	P chaude [W]	R eff [-]	Surchauffe [K]	Glissement de T en BP [K]
0	CH	830	1	79,14	3,21	78,09	3	3242	0,6	5,2	0,0
6,7	CH	820	0,933	71,61	3,40	71,59	3	3107	0,56	2,7	1,6
14,6	CH	<600	0,854	65,75	3,26	70,4	3	2730	0,56	0,7	6,5
17,2	CH	605	0,828	63,25	3,41	79,09	3	2724	0,60	7,7	9,1
23,2	CH	600	0,768	59,33	3,19	78,97	2,8	2372	0,56	2	15,3
0	ECS	830	1	91,56	3,43	96,30	3	4088	0,58	7,9	0,0
7,5	ECS	820	0,925	85,58	3,39	94,26	3	3810	0,53	4,6	2,0
14,8	ECS	<600	0,852	81,01	3,40	90,58	3,2	3781	0,57	0,3	6,9
18,2	ECS	605	0,818	72,69	3,37	92,79	3,5	3685	0,54	2,5	10,8
23,4	ECS	600	0,766	67,91	3,26	90,34	3,3	3158	0,575	0,5	15,7

On peut faire un certain nombre d'observations sur ces données expérimentales. Lors de l'addition de propane, les tendances suivantes sont observables :

- La diminution importante des pressions de fonctionnement (en particulier la HP optimale) avec l'addition de propane.
- L'augmentation du COP maximal en chauffage pour certaines compositions.
- La puissance thermique utile se réduit avec l'addition de propane, à tel point que la vitesse du compresseur doit être augmentée pour les régimes ECS (la perte de puissance impliquait sinon de réduire le débit d'eau en deçà de la limite de détection du débitmètre).

La principale cause de réduction de la puissance utile de la pompe à chaleur (« P chaude ») est la réduction de la capacité calorifique du fluide frigorigène avec l'augmentation de la proportion de propane. Cette diminution de puissance utile est un inconvénient du point de vue machine, car l'investissement est globalement le même que pour une pompe à chaleur au R-744, mais on obtient une puissance plus faible. Cet effet de réduction de puissance par l'abaissement de la capacité calorifique du fluide frigorigène pourrait éventuellement être compensé par une condensation qui apporterait une plus grande variation d'enthalpie (chaleur latente). Il n'est pas aisé de l'obtenir ici car nous travaillons à proximité du point critique du mélange. Nous souhaitons toujours conserver la

possibilité d'utiliser le cycle transcritique et sa chaleur sensible pour le régime ECS. Ainsi nous restons relativement proches du point critique (dans la partie haute de la courbe de saturation), où la chaleur latente de condensation est généralement la plus faible.

Analyse des optima de performance :

L'évolution des performances mesurées ici est à examiner au regard des variations de performances imputables aux rendements du compresseur. Le rendement effectif du compresseur a un impact important sur le COP de la machine complète (Figure 102).

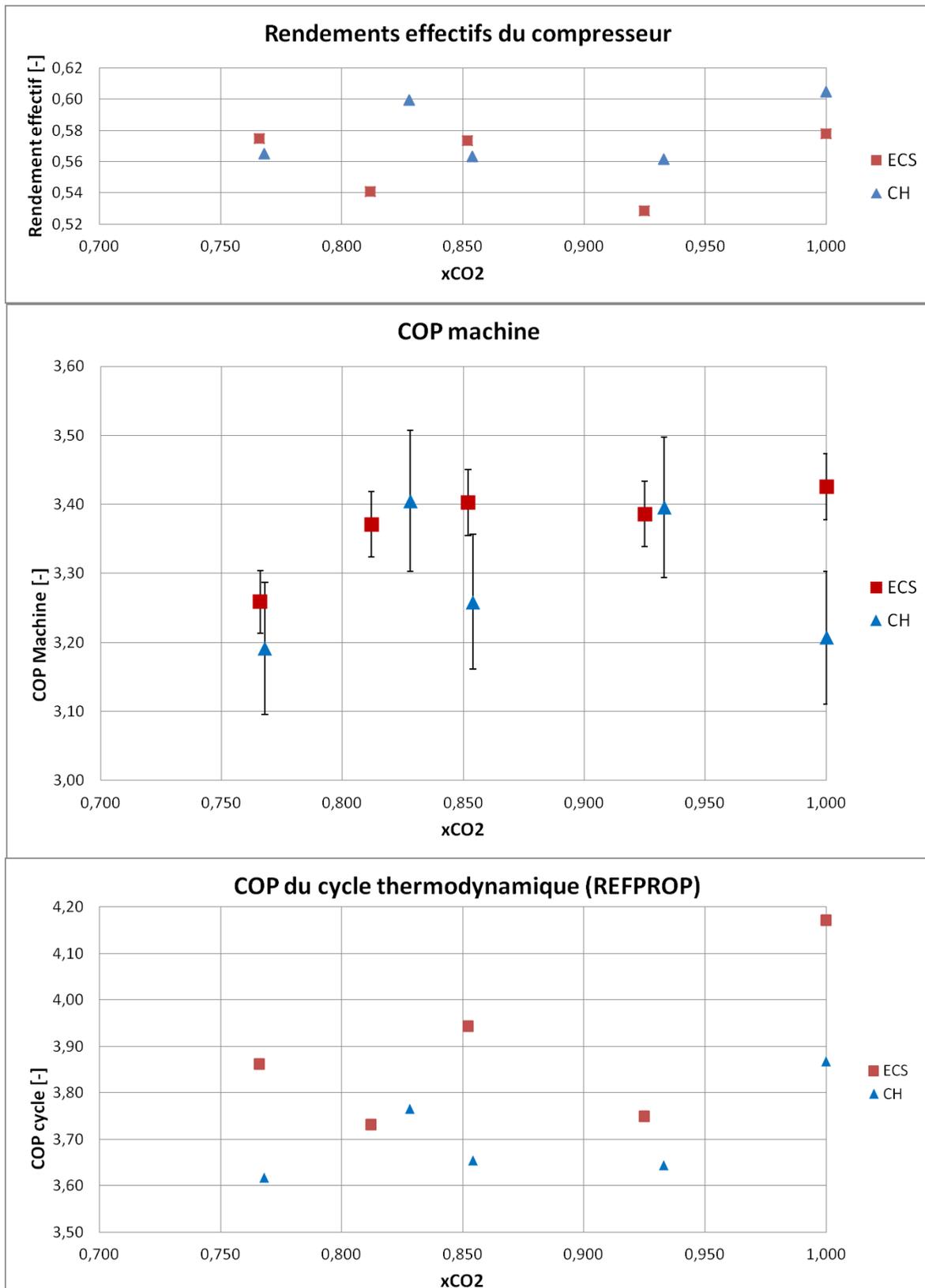


Figure 102: Evolution du COP maximal et indication du rendement effectif du compresseur en fonction de la fraction molaire de CO_2 .

Le COP du cycle, calculé avec l'aide de REFPROP à partir des mesures de pression, température et la composition des mélanges, ne suit pas la même tendance que celle observée par la machine (COP machine). Le COP du cycle suit les mêmes variations que le rendement effectif du compresseur.

En ECS, si l'on s'en tient aux seules mesures faites par nos soins, l'addition de propane a un impact nul ou négatif sur la performance maximale de la pompe à chaleur. En revanche, le rendement effectif du compresseur pour le point de mesure avec 7,5 % de propane est dégradé par rapport à la mesure au CO₂ pur. On pourrait donc s'attendre à ce que la performance de la pompe à chaleur augmente avec de faibles quantités de propane à performance équivalente du compresseur. Dans ce sens, Xianping Zhang (2013) avait observé des augmentations du COP avec 5 % de propane introduit (donc avec probablement une fraction de propane effectivement en circulation inférieure à 5 %). Ses mesures (Figure 103) pour d'autres compositions suivent la même tendance que les nôtres, à savoir la réduction des performances de la pompe à chaleur en mode ECS. La réduction de performance observée dans cette étude, avec environ 15 % de propane en circulation, est dans la gamme d'incertitude de mesure (1.4 %). Avec environ 18 % de propane, la réduction de performance de 3 % par rapport au CO₂ pur devient significative, mais elle est en partie imputable à la réduction du rendement effectif du compresseur. Enfin, avec 23 % de propane, la réduction de performance est nette (avec un rendement effectif du compresseur équivalent à la mesure effectuée au CO₂ pur).

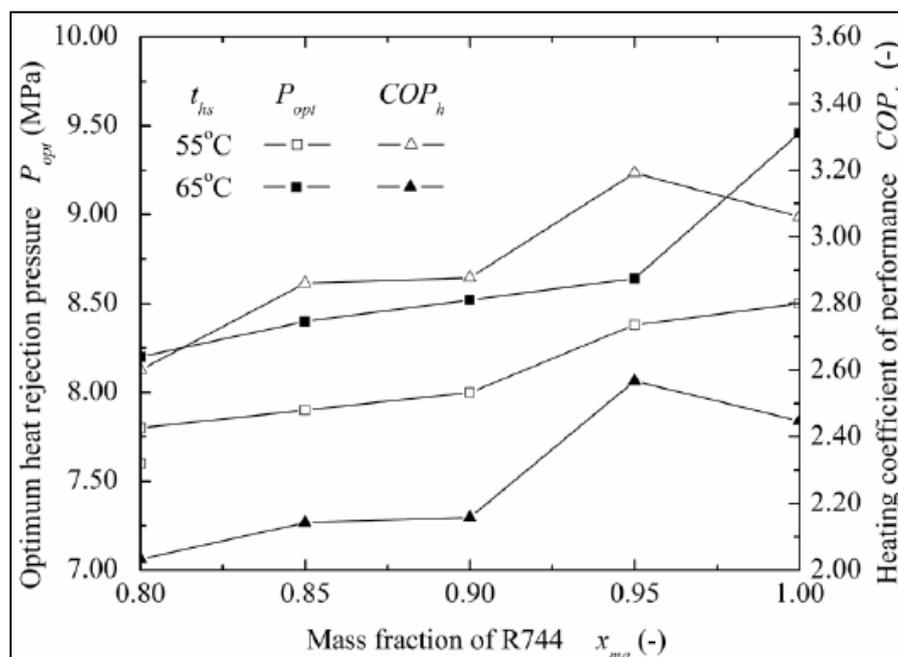


Figure 103: Evolution du COP et de la HP optimale avec la variation de la fraction de CO₂ (X. Zhang 2013).

Pour le régime chauffage, le COP a évolué en marge de la précision de la mesure, car il reste dans les 3 % de la gamme d'incertitude. Néanmoins, les COP mesurés avec 6,7 % et 17,2 % de propane sont de 3,6 % supérieurs à celui obtenu pour le CO₂ pur, malgré un rendement effectif du compresseur dégradé pour la mesure à 6,7 % de propane.

Une analyse exergétique de ces points de performance optimale permet de faire quelques observations sur l'influence du mélange comme fluide frigorigène sur les efficacités des différentes étapes du cycle thermodynamique.

Le travail perdu au refroidisseur de gaz / condenseur est en réduction avec l'adjonction de propane par rapport au CO₂ pur, pour le régime de chauffage (Figure 104 et 105). Cela confirme l'hypothèse exposée en première partie : Avec le mélange, le profil de température du fluide frigorigène se refroidissant dans l'échangeur haute pression se rapproche du profil de température de l'eau de chauffage, en comparaison avec le CO₂ supercritique. Cela réduit l'écart moyen de température à l'échangeur haute pression, donc diminue les irréversibilités. Cet effet ne s'amplifie pas en augmentant davantage la proportion de propane, ce qui signifierait que le profil de température du mélange, au delà de 15 % de propane, n'est pas aussi bien adapté au profil de température de l'eau qu'il ne l'était avec 6.7 % de propane.

La réduction du travail perdu est aussi remarquable avec l'évaporateur. Les pertes tendent à s'y réduire dans un premier temps avec l'ajout de propane, car le glissement de température lors de l'évaporation du mélange se rapproche de l'évolution de la température du côté de l'eau glycolée (6 à 7 K pour 15 % de propane et environ 6 K côté eau glycolée). En revanche, avec 23 % de propane, la variation de température devient supérieure à 15 K, créant alors un écart moyen de température trop important avec l'eau glycolée et générant davantage d'irréversibilités.

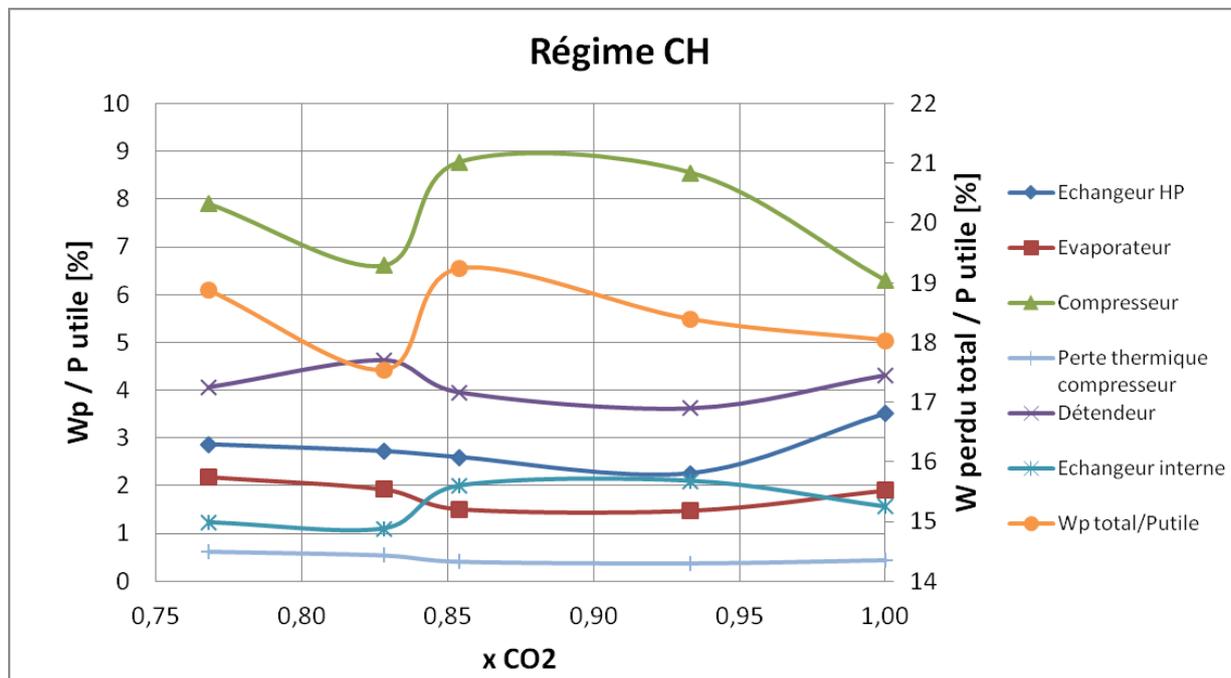


Figure 104: Répartition des irréversibilités relatives à la puissance utile pour les mélanges CO₂ + Propane, en régime CH.

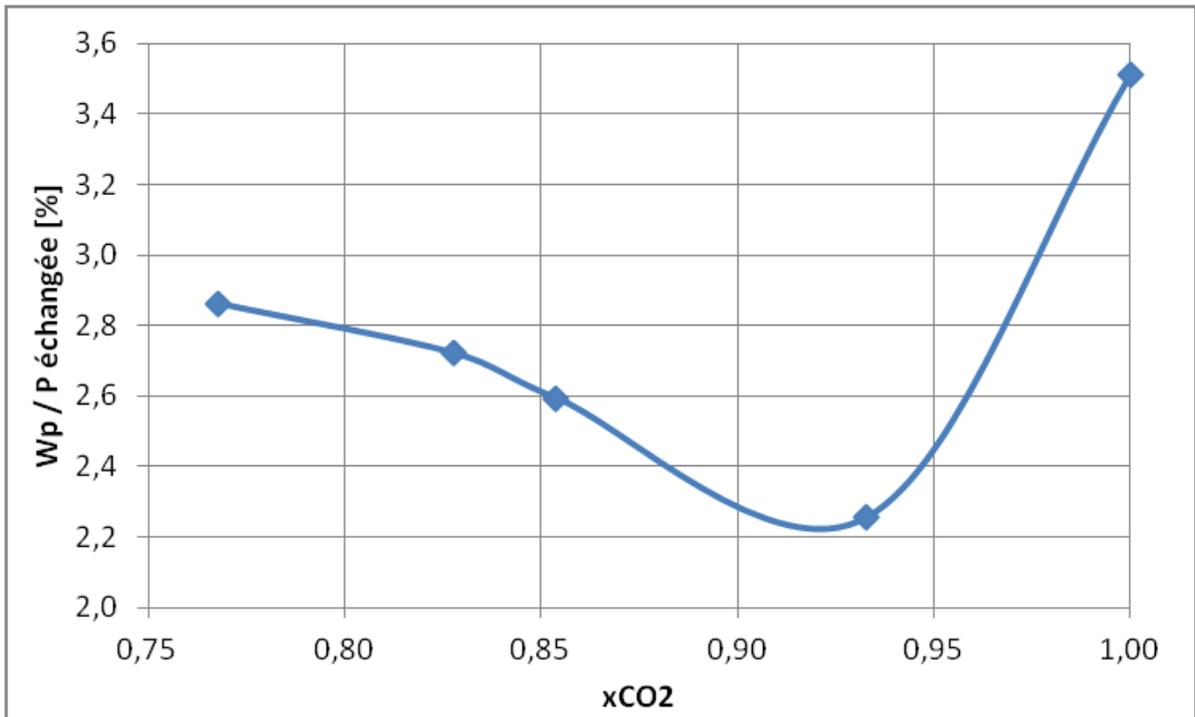


Figure 105: Proportion du travail perdu à l'échangeur HP par rapport à la puissance utile de la PAC en fonction de la fraction molaire de CO₂.

Pour le régime ECS (Figure 106), l'utilisation des mélanges ne fait pas apparaître de gains à l'échangeur haute pression.

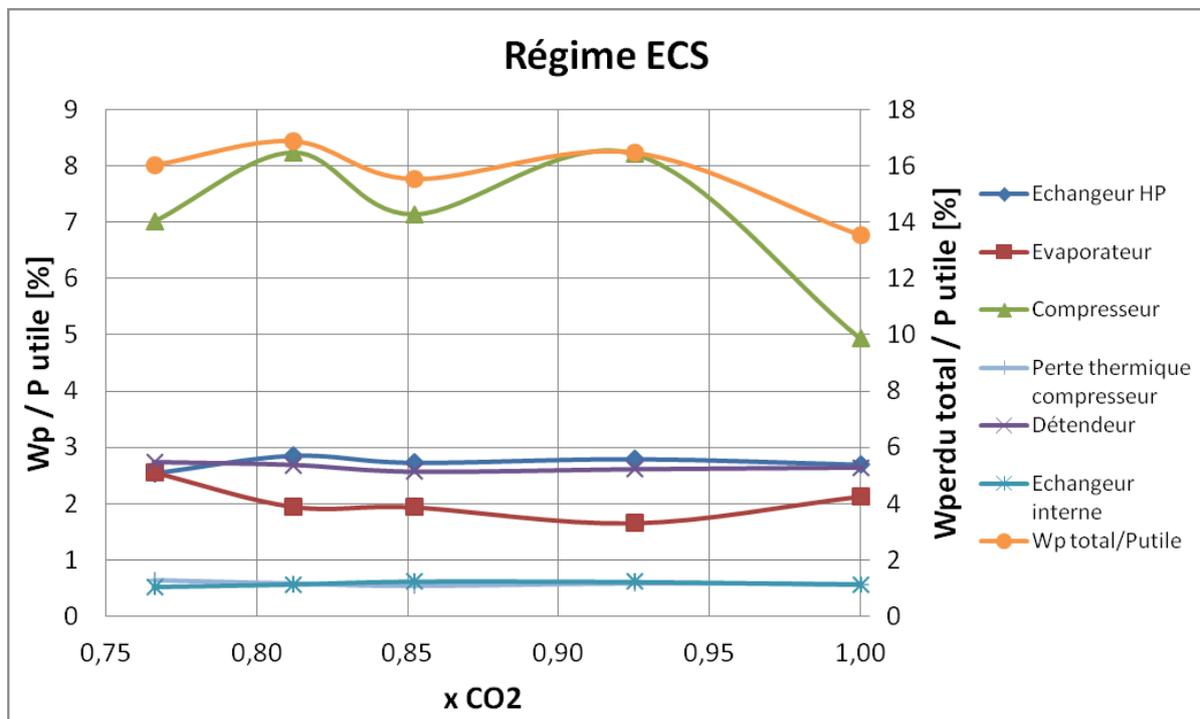


Figure 106: Répartition des irréversibilités relativement au débit massique de fluide pour les mélanges CO₂/Propane, en régime ECS.

6.3.6 Evaluation d'un mélange CO₂ / R-1234yf

Un mélange CO₂ / R-1234yf a été testé ici à l'occasion d'un travail collaboratif avec l'équipe CTP (Centre de Thermodynamique des Procédés) des Mines de Fontainebleau (77) et le LRGP de l'Université de Lorraine, qui en a étudié les équilibres liquide / vapeur (Juntarachat et al. 2014). Les points critiques des mélanges binaires mesurés par cette équipe sont disponibles en Figure 107. L'ajout du HFO-1234yf au CO₂ augmente de manière importante la température critique du fluide frigorigène. C'est l'effet que nous recherchons.

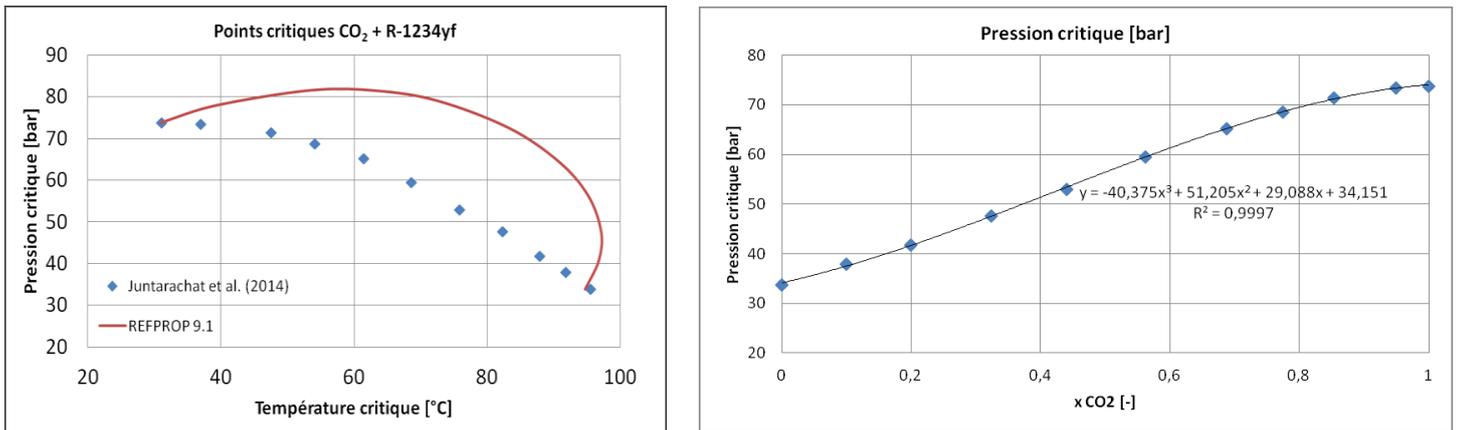


Figure 107: Points critiques des mélanges CO₂ / R-1234yf.

Les résultats (Figure 108) concernent les deux modes de fonctionnement de la pompe à chaleur :

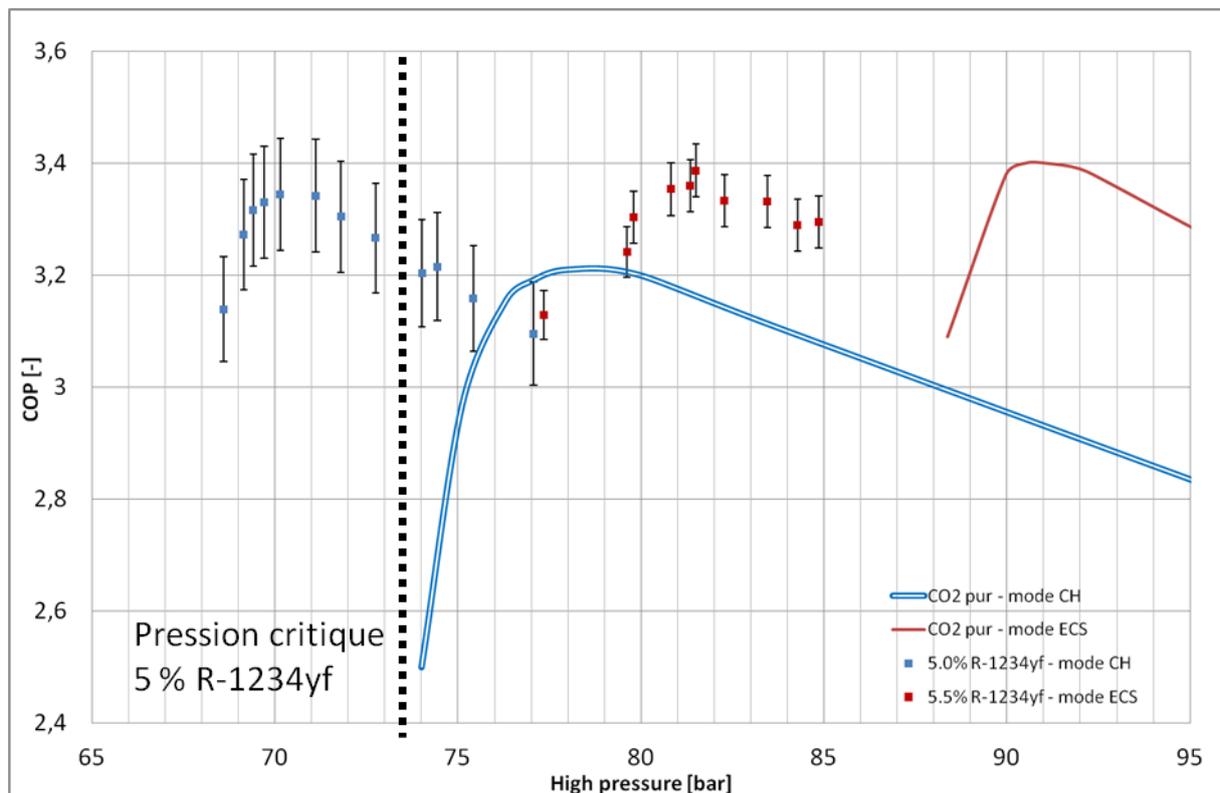


Figure 108: Performances en mélange CO₂ / R-1234yf.

Les compositions molaires circulantes, mesurées par chromatographie en phase gazeuse ici, sont respectivement de 5.0 % et 5.5 % de R-1234yf en régimes chauffage et ECS, c'est-à-dire 12 et 13 % en masse. Quarante quatre spectres d'absorption ont été enregistrés à l'occasion de ces essais afin de démarrer la constitution d'un set d'entraînement. Ils serviront à la calibration de la méthode chimométrique de mesure de composition. Pour l'instant, les concentrations de R-1234yf sont trop peu variables et trop peu nombreuses pour espérer obtenir un modèle qui permette de prédire ces concentrations.

Comme avec l'ajout de propane, les pressions de fonctionnement sont réduites de plusieurs bars en haute pression de la pompe à chaleur. Par rapport au cas du CO₂ pur, les performances en ECS sont globalement inchangées, mais elles sont meilleures pour le mode chauffage avec un COP maximal de 3.34 pour une haute pression de 71,1 bar, confirmant ainsi le bon potentiel d'un tel mélange pour cette application. En revanche, il n'a pas été trouvé d'avantages tel que la réduction de la température du fluide en sortie du compresseur. Le détail des mesures pour le point de fonctionnement optimal en chauffage est disponible en annexe 3.2.

Nous avons tenté de déterminer les évolutions des pertes par irréversibilités durant la recherche de la HP optimale en mode chauffage. Les calculs des travaux réels de compression ont montré des incohérences. En effet, ce travail de compression est parfois déterminé comme supérieur à la consommation électrique mesurée à l'alimentation du compresseur (Tableau 15). Ce n'est pas possible. Une erreur de mesure ou de calcul est à envisager. Les points de mesure pour lesquels nous obtenons cette incohérence sont ceux pour lesquels REFPROP 9.1 détermine que la surchauffe n'existe pas à l'aspiration du compresseur. Les variations du travail perdu calculé (au moins dans ce cas) lors du processus de compression (Figure 109) ne sont pas valables et sont d'ailleurs complètement erratiques du fait des calculs énergétiques et exergétiques aberrants.

Tableau 15: Travail de compression du fluide et puissance électrique absorbée par le compresseur en régime chauffage.

W _{réel} [kW]	0,90	0,88	0,96	1,11	1,16	0,84	0,94	0,93	0,81	0,89
P élec [kW]	0,99	0,97	0,95	0,93	0,92	0,92	0,91	0,90	0,90	0,88

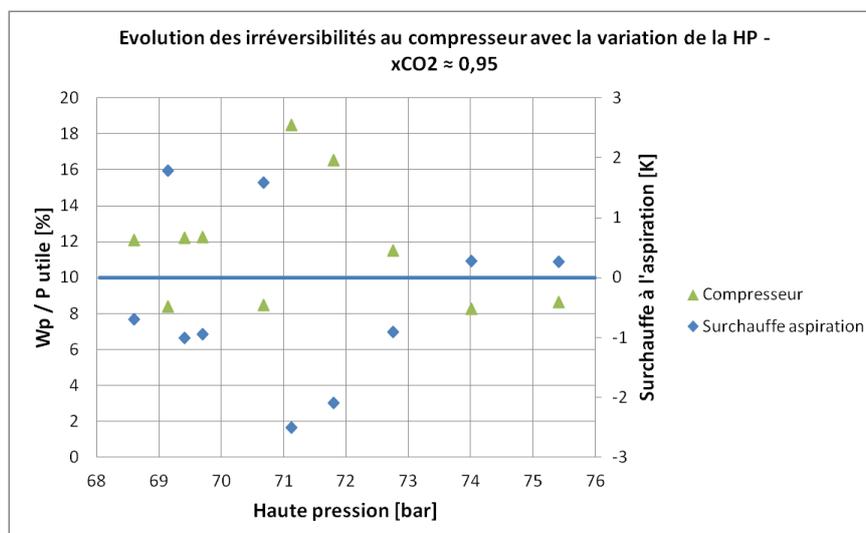


Figure 109: Evolution du travail perdu au compresseur et de la surchauffe à l'aspiration du compresseur, en fonction de la haute pression, pour environ 5,5 % de R-1234yf, en mode chauffage.

Si on sélectionne les 4 points de mesure pour lesquels la surchauffe est a priori existante, nous pouvons faire les observations suivantes, avec toutes les réserves nécessaires quant à la validité des valeurs énergétiques calculées pour ce mélange (Figure 110).

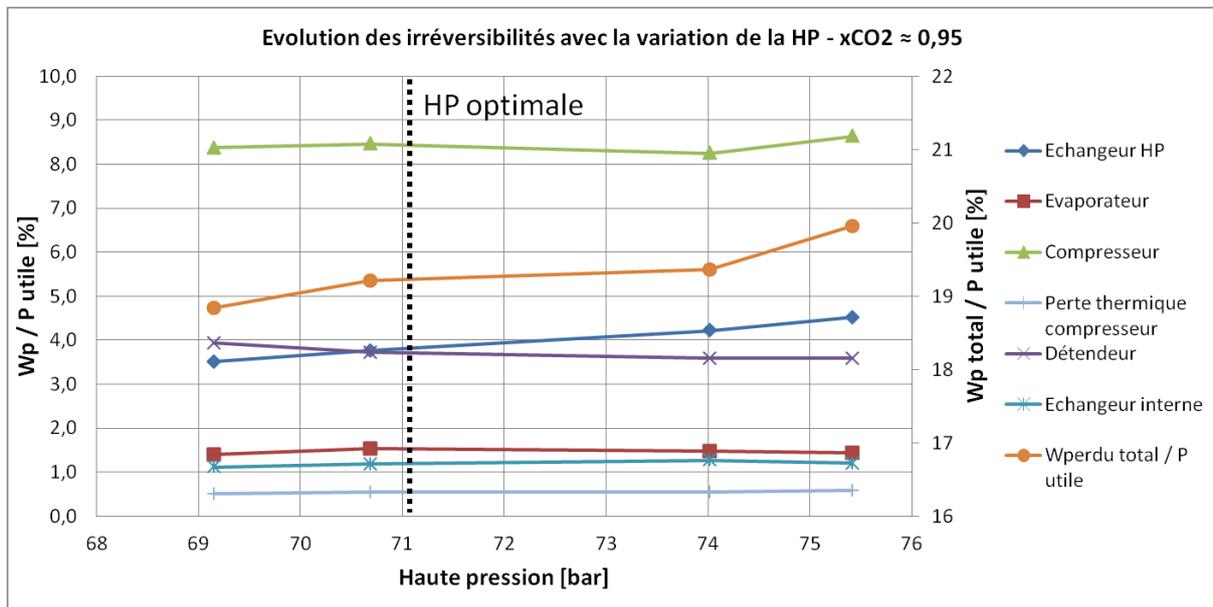


Figure 110: Evolution des irréversibilités en fonction de la haute pression, pour environ 5,5 % de R-1234yf, en mode chauffage.

Les variations de la Figure 110 sont faibles. Il n'est pas possible d'y retrouver un minimum pour le travail perdu total par rapport à la puissance utile.

Les calculs incohérents de REFPROP 9.1 pour les propriétés de ce mélange confirment le besoin de mesures de propriétés de mélanges tels que celui-ci. Le mélange binaire CO₂ + R-1234yf en tant que fluide frigorigène présente des performances encourageante dans cette étude, mais nous n'avons pas la possibilité d'en analyser le cycle.

6.4 Evolutions des compositions circulantes

Quatre mélanges de CO₂ et de propane ont été testés dans cette étude. Si la composition introduite est inconnue pour le mélange dont la composition circulante est d'environ 14 ou 15 %, à cause d'une fuite, elle est connue pour les trois autres mélanges. Ces compositions sont affichées dans le Tableau 16. Les fractions molaires sont les mêmes que les fractions massiques ici, car les masses molaires du CO₂ et du propane sont identiques.

Tableau 16: écarts entre les compositions circulantes et les compositions chargées dans la boucle.

Mélange	Masse CO ₂ [g]	Masse C ₃ H ₈ [g]	x _{C₃H₈} chargé	x _{C₃H₈} en CH	x _{C₃H₈} en ECS
1	770	60	0.07	0.067	0.075
2	-	-	-	0.146	0.148
3	485	120	0.2	0.172	0.182
4	420	180	0.3	0.232	0.234

On peut remarquer sur le Tableau 16 et sur la Figure 102 (partie 6.3.5) que les fractions molaires, calculées à partir des concentrations mesurées, ne sont pas les mêmes pour les deux régimes de fonctionnement et sont différentes des fractions molaires introduites.

L'écart entre les fractions molaires chargées et mesurées en circulation s'explique par le fait que la précision des mesures de masses chargées est faible (la balance est à 10 g près) et aussi du fait que le mélange est zéotropique. Le propane est préférentiellement stocké dans la phase liquide en basse pression et donc plus il y aura de liquide en BP, moins il sera en circulation dans le reste de la machine. Concernant la variation de composition entre les deux régimes de fonctionnement, pour une même charge, la proportion de propane est plus importante en régime ECS qu'en chauffage. Les régimes ECS requièrent de plus hautes pressions (et densités) sur le côté HP de la pompe à chaleur que pour le mode chauffage, et donc il y a moins de matière en BP. En considérant la même charge globale de fluide frigorigène, et à surchauffe équivalente, il devrait y avoir moins de liquide en mode ECS qu'en régime chauffage. Ainsi plus de propane circule en mode ECS qu'en mode chauffage.

Il serait intéressant que cette tendance (à avoir de plus grandes fractions d'additif en ECS qu'en chauffage) puisse être inversée, afin d'augmenter les performances globales de la machine. La proportion optimale de propane pour l'ECS est a priori autour des 5 % (X. P. Zhang et al. 2013), tandis que nous obtenons une composition optimale pour le chauffage entre 7 et 18 % de propane. Pour obtenir un comportement inversé (proportion de l'additif supérieure en chauffage qu'en ECS), il faudrait un additif plus volatil que le CO₂. D'après REFPROP, les espèces chimiques dont le point critique est à la fois plus bas en pression, plus haut en température que le CO₂ et dont le point d'ébullition à pression atmosphérique est plus bas que le CO₂ sont :

- L'éthane : Sa température critique (32.17 °C) est très proche de celle du CO₂ et donc ne permettrait pas de cycle subcritique en chauffage. Par contre les pressions de fonctionnement seraient réduites.
- Le protoxyde d'azote N₂O : Son point critique (36.4 °C et 72.5 bar) est très proche de celui du CO₂. Un mélange CO₂ et N₂O ne devrait pas avoir des propriétés suffisamment différentes de celles du CO₂ pour apporter un quelconque gain. Le N₂O est aussi une espèce qui réagit avec l'ozone stratosphérique (ODP non nul). Donc il serait au moins interdit à la commercialisation par le protocole de Montréal.
- Le R41 (CH₃F) : Son point critique (44.25 °C et 58.7 bar) semble intéressant et pertinent pour réduire les pressions de fonctionnement et augmenter le niveau de température atteignable en cycle subcritique, mais c'est un HFC, qui impacterait donc de manière importante le GWP du mélange obtenu.

Conclusion chapitre 6

Nous avons pu tester quatre mélanges de CO₂ et propane, selon les deux modes de fonctionnement : chauffage et eau chaude sanitaire. D'importantes variations ont été relevées entre la composition chargée et celle en circulation dans la boucle. Les variations de la composition circulante sont aussi remarquables avec le changement de régime de la pompe à chaleur.

Avec les proportions testées ici (7, 15, 18 et 23 %), nous n'avons pas pu augmenter les performances en ECS, qui se sont maintenues parfois au niveau des performances du CO₂ pur, mais avec des efficacités du compresseur en retrait. Ainsi, avec un compresseur adapté à ces mélanges pour des efficacités équivalentes, nous aurions obtenu de meilleures performances en régime ECS. Une légère augmentation (+3.6 %) de la performance a pu être mesurée pour le régime chauffage. Les observations suivantes ont également été faites :

- La diminution importante des pressions de fonctionnement (en particulier la HP optimale) avec l'addition de propane ou de R-1234yf. C'est un axe important de réduction des risques et des coûts liés aux équipements sous pression pour les cycles frigorifiques.
- Il est possible d'augmenter les performances de la machine pour certains régimes, en adaptant la composition. Ainsi, pour des applications de pompe à chaleur pour le chauffage de l'habitat et la production d'eau chaude sanitaire, les essais menés ici montrent que l'addition de 7 % en masse totale de propane augmente l'efficacité de la pompe à chaleur (sous réserve du maintien de la performance du compresseur).
- La puissance utile de la pompe à chaleur se réduit avec l'introduction des autres composés chimiques.

D'autres essais seraient à faire avec ce mélange binaire, pour confirmer cette tendance et trouver plus finement la composition permettant une performance maximale pour le régime chauffage. Il faudrait au moins effectuer un nouveau chargement avec 15 % de propane, avec une charge globale plus grande. Ces essais complémentaires n'ont pas été faits par manque de temps.

Il a plutôt été choisi de prendre le temps de tester un mélange CO₂ / R-1234yf, avec raison puisqu'il a montré que ce mélange binaire permettait d'augmenter le COP en mode chauffage. Une proportion massique de 12 % de R-1234yf a permis d'augmenter le COP maximal du mode chauffage de 0.14 point de COP par rapport au CO₂ pur. D'autres essais de mélanges avec ce composé permettraient peut-être d'obtenir des performances encore supérieures.

SYNTHESE ET PERSPECTIVES

Synthèse et perspectives

Ce travail de thèse a eu pour objectif premier l'augmentation des performances des cycles thermodynamiques pour des applications de pompes à chaleur, via l'expérimentation de mélanges à base de fluides naturels ou de nouvelle génération. Nous comparons les résultats de ces mélanges aux performances obtenues pour la même boucle fonctionnant au CO₂ pur, fluide frigorigène ayant un impact sur l'environnement quasi-inexistant en cas de fuites.

Nous nous sommes concentrés sur des applications de pompes à chaleur pour le secteur résidentiel, c'est-à-dire servant à produire de l'eau chaude sanitaire et du chauffage pour les bâtiments. Le CO₂ comme fluide frigorigène naturel présente les meilleurs arguments en termes de sécurité et d'impact environnemental. Il est ininflammable, non toxique et non polluant. Il est en outre très performant pour la production d'eau chaude sanitaire grâce à son cycle transcritique, application qui deviendra le premier poste de consommation devant le chauffage dans des bâtiments à fort niveau d'isolation. Le cycle transcritique n'est néanmoins pas un avantage pour les applications de chauffage des locaux, pour lesquelles les autres fluides à condensation sont plus performants. Par ailleurs, les hautes pressions du cycle transcritique au CO₂ conduisent à l'utilisation d'équipements spécifiques, aujourd'hui plus onéreux que les équipements standard de réfrigération.

Une piste de solution exposée dans le premier chapitre est d'utiliser des mélanges à base de CO₂, afin d'adapter, dans une certaine mesure, des caractéristiques thermodynamiques du fluide frigorigène à l'application désirée et en augmenter la performance.

Les caractéristiques physiques d'un grand nombre de composés et les modèles de mélanges accessibles via REFPROP ont permis d'identifier les candidats les plus prometteurs, tels que le propane, le propène, le R-1234yf et le diméthyle-éther. Si certains mélanges avec ces composés ont déjà été étudiés sur le plan théorique, il est nécessaire de passer par une phase expérimentale pour en valider les simulations. En effet, nous avons souligné que les modèles de mélanges disponibles dans REFPROP n'étaient pas toujours suffisamment précis, en particulier pour les grandeurs énergétiques des mélanges.

Ce projet de thèse est passé par une phase importante de conception, de montage et de mise au point du banc expérimental et de sa boucle thermodynamique. Une attention toute particulière a été portée à l'étalonnage des thermocouples et de la chaîne d'acquisition des températures, car c'est la première source d'incertitudes sur la mesure des coefficients de performances (COP) dans les conditions de fonctionnement considérées ici. Les précisions sur la détermination des COP en mode chauffage (CH) et eau chaude sanitaire (ECS) sont respectivement de 3,0 et 1,4 %. Des pistes d'améliorations seront proposées en fin de cette synthèse.

Au début de la phase expérimentale, le banc de test a été caractérisé au CO₂ pur. Plusieurs charges de fluide frigorigène ont été effectuées et la haute pression optimale a été recherchée pour les deux modes de fonctionnement.

Le COP maximal obtenu en régime d'eau chaude sanitaire est de 3.45 ± 0.05 , pour une HP optimale de 91 bar. Le COP maximal en régime chauffage est de 3.2 ± 0.1 , pour une HP optimale de 80 bar.

Un point de fonctionnement optimal pour chacun des régimes a fait l'objet d'analyses exergetiques. Celles-ci montrent que les potentiels d'amélioration de la machine proviennent, par ordre

d'importance, de la compression, de la détente, puis de l'échange thermique du côté de la haute pression.

L'étude des mélanges requiert la connaissance de la composition circulante du fluide frigorigène. Pour cela, nous avons équipé le banc expérimental de deux méthodes de mesure de composition circulante. La chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie proche infrarouge associée à une méthode chimiométrique.

La mesure de composition par chromatographie nécessite de prélever des échantillons du fluide frigorigène en circulation. Ainsi, il faut que la pompe à chaleur ait atteint un régime de fonctionnement stabilisé pour obtenir la composition circulante. En pratique, cela demande au moins une demi-heure pour l'obtention d'un point de mesure.

L'autre méthode, chimiométrique, s'appuie sur un traitement statistique des données spectrales pour déterminer les concentrations des espèces chimiques en circulation dans la boucle. Le traitement statistique est ici une régression à variables multiples : la régression des moindres carrés partiels (PLS). Comme pour tout traitement statistique, il faut une quantité importante de données pour que la méthode fonctionne. Ici, ce sont au total 151 spectres avec des concentrations connues de CO₂ et de propane qui ont été collectés et utilisés dans la méthode.

La chromatographie et la spectroscopie opérées simultanément nous ont permis de générer le set de spectres d'absorption à concentrations connues. La chromatographie donne accès à la fraction molaire d'un échantillon du fluide en circulation. En parallèle, les spectres d'absorption associés à une mesure de densité sont recueillis. La fraction molaire et la densité donnent accès aux concentrations correspondantes aux spectres enregistrés sur le même régime stabilisé de la machine.

Une fois mise au point, la spectroscopie permet des mesures non intrusives et suffisamment rapides pour pouvoir envisager des mesures de composition même en régime transitoire de la pompe à chaleur.

La mesure de composition optique fonctionne aujourd'hui de manière satisfaisante pour obtenir les concentrations à l'entrée du détendeur, avec des erreurs maximales pour les concentrations de propane et de CO₂ respectivement de 3.2 % et 2.2 % sur la gamme de concentration étudiée jusqu'à présent.

Des spectres ont commencé à être enregistrés pour des mélanges de CO₂ et de R-1234yf (44 échantillons à ce jour), mais sont encore trop peu nombreux pour imaginer obtenir un modèle fonctionnel.

Des essais de la régression PLS utilisant plusieurs cellules ont été conduits, sans succès jusqu'à présent. L'augmentation des précisions de la méthode optique de mesure de la composition est possible via :

- Le prétraitement des spectres peut encore être adapté. Ce travail est réputé difficile et nécessiterait probablement les conseils d'experts en chimiométrie.

- Davantage d'échantillons pour l'ensemble des cellules optiques, avec des variations plus grandes des concentrations via l'exploration de mélanges à plus fortes concentrations du composé secondaire.
- Une segmentation du set d'entraînement suivant la phase liquide, vapeur ou supercritique du fluide, puisque les formes des pics d'absorption en dépendent. Un modèle serait généré par phase considérée.

Enfin, concernant les essais de mélanges de fluides, nous avons testé quatre mélanges binaires de CO₂ + Propane et un mélange CO₂ + R-1234yf, selon les deux modes de fonctionnement : chauffage et eau chaude sanitaire. D'importantes variations ont été relevées entre la composition chargée et celle en circulation dans la boucle. Les variations de la composition circulante sont aussi remarquables avec le changement de régime de la pompe à chaleur.

Avec les proportions testées ici (7, 15, 18 et 23 % en masse pour le propane), nous n'avons pas pu, dans l'absolu, augmenter les performances en ECS. Elles se sont parfois maintenues au niveau des performances du CO₂ pur, mais avec des efficacités du compresseur en retrait si on en croit les analyses faites à l'aide de REFPROP. Ainsi, avec un compresseur adapté à ces mélanges, qui présenterait des efficacités de compression équivalentes, nous aurions probablement obtenu de meilleures performances en régime ECS.

En régime chauffage, une légère augmentation (+3.6 %) de la performance a pu être mesurée, avec là aussi des rendements du compresseur en retrait par rapport aux mesures faites avec le CO₂ pur. Les observations suivantes sont également à retenir :

- La diminution importante des pressions de fonctionnement (en particulier la HP optimale) avec l'addition de propane ou de R-1234yf. C'est un axe important de réduction des risques et des coûts liés aux équipements sous pression pour les cycles frigorifiques.
- Il est possible d'augmenter les performances de la machine pour certains régimes, en adaptant la composition. Ainsi, pour des applications de pompes à chaleur pour le chauffage de l'habitat et la production d'eau chaude sanitaire, les essais menés ici montrent que l'addition de 7 % en masse totale de propane augmente l'efficacité de la pompe à chaleur pour les deux modes de fonctionnement, sous réserve du maintien de la performance du compresseur.
- La puissance utile de la pompe à chaleur se réduit avec l'introduction des autres composés chimiques.

D'autres essais seraient à faire avec des proportions de 5 % pour tenter de confirmer les augmentations de performance en régime ECS observées par X. Zhang (2013), et 10 % pour tenter d'augmenter encore davantage les performances en mode chauffage.

Le mélange CO₂ + R-1234yf testé a aussi montré l'amélioration du COP en mode chauffage. Avec 12 % en masse de R-1234yf, le COP maximal du mode chauffage est augmenté de 0.14 point de COP par rapport au CO₂ pur. D'autres essais de mélanges avec ce composé permettraient peut-être d'obtenir des performances encore supérieures.

Enfin, les fluides tels que le propène et le diméthyle éther en mélange avec le CO₂ mériteraient d'être testés. Ils avaient été identifiés au début de ce projet comme de potentiels candidats pour augmenter la performance du cycle de la pompe à chaleur.

Nous pouvons également imaginer utiliser les bases de cette étude et le banc expérimental pour investiguer l'utilisation de ces mélanges pour des applications de réfrigération. En effet, la réfrigération avec du CO₂ comme fluide frigorigène est particulièrement handicapée par les hautes températures d'air extérieur que l'on peut trouver en été qui ne permettent pas de refroidir suffisamment le refroidisseur de gaz (échangeur HP). Il est souvent fait référence pour cette problématique à « l'équateur du CO₂ » : une ligne géographique qui veut qu'au Sud de celle-ci les systèmes de réfrigération au R-744 (CO₂) soient peu efficaces du fait des trop hautes températures d'air. L'utilisation de mélanges à base de CO₂ permettrait des gains du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour le mode chauffage de cette étude.

Un autre axe d'amélioration des systèmes de réfrigération est l'utilisation des mélanges pour réduire les températures de refoulement du compresseur. Cette température est souvent une limite de fonctionnement des systèmes de réfrigération qui ne peuvent plus atteindre une HP optimale suffisamment élevée (selon la température du fluide secondaire au refroidisseur de gaz) à cause de leur température de sortie compresseur. L'utilisation de mélanges a parfois eu, durant nos expérimentations, un effet de réduction de cette température de refoulement du compresseur. Cet axe serait à examiner en maîtrisant la surchauffe à l'aspiration du compresseur, afin qu'elle ne vienne pas influencer la température de sortie du compresseur.

Enfin, un certain nombre d'améliorations techniques pourraient être apportées au banc de tests pour palier des difficultés de manipulation pratique ou pour réduire le nombre de variables à contrôler manuellement et simultanément :

- Régulation de la température de sortie d'eau de l'échangeur haute pression :

La sortie d'eau de l'échangeur HP est actuellement réglée en modifiant le débit d'eau via des robinets à main. Un réglage fin de ce débit est aujourd'hui difficile, en particulier en mode ECS où le débit est faible. L'utilisation d'une pompe à vitesse variable et/ou d'une vanne motorisée, pilotable via la centrale d'acquisition et de commande, permettrait de réguler la température de sortie de l'échangeur HP via une régulation PID.

- Régulation de la surchauffe ou de la température à l'aspiration du compresseur :

Lors de cette thèse, il a été choisi de garder, autant que faire se peut, la même vitesse de rotation du compresseur, afin de ne pas ajouter la variable de changement de vitesse du compresseur dans nos mesures. Ce choix s'avère plutôt discutable puisque les performances du compresseur ont été justement changeantes. Il serait dès lors plus pertinent d'utiliser la modulation en vitesse du compresseur pour modifier le débit du fluide frigorigène et ainsi maintenir une surchauffe identique pour tous les points de mesure. Cela enlèverait la variable de la surchauffe dont l'influence n'a pas été négligeable dans cette étude. Si la surchauffe n'est pas aisément connue lors des essais de mélanges, on peut imaginer réguler un écart de température entre l'admission de l'évaporateur et l'aspiration du compresseur tenant compte d'un glissement de température estimé lors de l'évaporation du mélange. L'interface LabView peut être modifiée pour cette fonction.

- Régulation du niveau de pression de l'étage haute pression (HP) du cycle via l'ouverture du détendeur :

Si l'on choisi de moduler la vitesse de rotation du compresseur pour réguler une surchauffe à l'aspiration du compresseur, l'ouverture du détendeur ne peut plus rester fixe, car les variations de vitesse du compresseur modifieraient aussi la HP. L'ouverture du détendeur devrait être pilotée afin de suivre une consigne de haute pression définie par l'opérateur. L'interface LabView peut être modifiée pour cette fonction.

- Régulation de l'échange thermique entre la boucle d'eau chaude et celle d'eau glycolée froide :

Un échangeur et un jeu de vannes manuelles permet de transférer une partie de la puissance de chaleur fournie par la pompe à chaleur à la boucle d'eau glycolée refroidie par l'évaporateur. Cela permet d'économiser des puissances fournies par le bain thermostaté (régulation de la température d'entrée d'eau de l'échangeur HP) et la résistance de réchauffage du banc (régulation de la température d'entrée d'eau glycolée de l'évaporateur) et de rester dans leur gamme de fonctionnement. Suivant le régime étudié et la puissance de la pompe à chaleur, le réglage de ces vannes peut être à modifier. L'utilisation de vannes thermostatiques peuvent probablement éviter d'avoir à changer ces réglages de manière intempestive.

Enfin, les projets d'applications de mélanges tels que ceux étudiés ici amèneront certainement la question du comportement du fluide frigorigène dans des conditions de travail variables. Si l'on parvient à généraliser la mesure optique de composition du fluide frigorigène pour les cinq emplacements où nous les avons prévus, nous aurons la possibilité de faire des analyses dynamiques des cycles thermodynamiques de mélanges. Ces analyses permettront de rendre compte du comportement du fluide frigorigène dans des phases transitoires de la machine.

7 Bibliographie

- Afroz, Hmm, and A Miyara. 2011. "Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Dimethyl Ether as Alternative Refrigerants and Their Vapor-Liquid Equilibrium Data Predicti." *International Journal of Engineering, Science and Technology* 3 (1): 10–21.
- Austin, Brian T., and K. Sumathy. 2011. "Transcritical Carbon Dioxide Heat Pump Systems: A Review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (8). Elsevier Ltd: 4013–29.
- Baek, Changhyun, Jaehyeok Heo, Jongho Jung, Honghyun Cho, and Yongchan Kim. 2013. "Optimal Control of the Gas-Cooler Pressure of a CO₂ Heat Pump Using EEV Opening and Outdoor Fan Speed in the Cooling Mode." *International Journal of Refrigeration* 36 (4): 1276–84.
- Benelmir, Riad, Michel Feidt, and André Lallemand. 2012. "Analyse Exergétique." *Techniques de L'ingénieur Thermodynamique (Génie énergétique)*: 1–15.
- Binard, Carole. 2012. "Introduction À La Régression PLS." *Cours*. http://math.unice.fr/~binard/GDT_PLS_seance1.pdf.
- Carvalho, Bruno Y K De, Cláudio Melo, and Roberto H Pereira. 2016. "A Study on the Use of Liquid Separators in Variable-Speed Small-Scale Carbon Dioxide Refrigerating Sytems." In *12th IIR Gustav Lorentzen Natural Working Fluids Conference, Edinburgh – United Kingdom*, Parper ID: 1014.
- Cecchinato, Luca, Marco Corradi, Ezio Fornasieri, and Lorenzo Zamboni. 2005. "Carbon Dioxide as Refrigerant for Tap Water Heat Pumps: A Comparison with the Traditional Solution." *International Journal of Refrigeration* 28 (8): 1250–58.
- Clodic, Denis, and Wissam Rached. 2004. "Staged Evaporation System for Refrigerant Blends With Large Temperature Glide." *Refrigeration And Air Conditioning* 2: 1–6.
- Colbourne, D, K O Suen, and R Huehren. 2016. "PAPER ID 1004: RISK ASSESSMENT OF R22 AIR CONDITIONERS USING R290." In *12th IIR Gustav Lorentzen Natural Working Fluids Conference, Edinburgh – United Kingdom*.
- Coquelet, Christophe, Jamal El Abbadi, and Céline Houriez. 2016. "Prediction of Thermodynamic Properties of Refrigerant Fluids with a New Three-Parameter Cubic Equation of State." *International Journal of Refrigeration* 69: 418–36.
- Cours, Ecole des Mines Saint-Etienne. n.d. "Methodes Spectrometriques D'analyse et de Caracterisation. Spectrometrie D'absorption Atomique." *Techniques Spectrométriques*.
- D. T. Dias, A. N. Median, M. L. Baesso, A. C. Bento, M. F. Porto, and A. F. Rubira. 2002. "The Photoacoustic Spectroscopy Applied in the Characterization of the Cross-Linking Process in Polymeric Materials." *Brazilian Journal of Physics* 32 (2B): 523–30.
- Dai, Baomin, Minxia Li, Yitai Ma, Chaobin Dang, Minxia Li, Hua Tian, and Yitai Ma. 2014. "Thermodynamic Performance Assessment of Carbon Dioxide Blends with Low-Global Warming Potential (GWP) Working Fluids for a Heat Pump Water Heater." *International Journal of Refrigeration* 64: 942–52.
- Didion, David A., and Donald B. Bivens. 1990. "Role of Refrigerant Mixtures as Alternatives to CFCs." *International Journal of Refrigeration* 13 (3): 163–75.
- Fan, Xiao-Wei, Xian-Ping Zhang, Fu-Jun Ju, and Fang Wang. 2013. "Theoretical Study of Heat Pump System Using CO₂/Dimethylether as Refrigerant." *Thermal Science* 17 (5): 1261–68.
- Fartaj, Amir, David S K Ting, and Wendy W. Yang. 2004. "Second Law Analysis of the Transcritical CO₂ Refrigeration Cycle." *Energy Conversion and Management* 45 (13–14): 2269–81.
- Friedrich, J, and G Schneider. 1989. "Near-Infrared Spectroscopic Investigations on Phase Behaviour and Association in Carbon Dioxide and Chlorotrif Luoromethane." *J. Chem. Thermodynamics* 21: 307–19.
- Geladi, Paul, and Bruce R. Kowalski. 1986. "Partial Least-Squares Regression: A Tutorial." *Analytica Chimica Acta* 185 (C): 1–17.
- Hamam, Salah E M, and Benjamin C Y Lu. 1976. "Isothermal Vapor-Liquid Equilibriums in Binary System Propane-Carbon Dioxide." *Journal of Chemical and Engineering Data* 21 (2): 200–204.
- Huron, Marie-José, and Jean Vidal. 1979. "New Mixing Rules in Simple Equations of State for

- Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly Non-Ideal Mixtures.” *Fluid Phase Equilibria* 3 (4): 255–71.
- IPCC. 2014. *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. IPCC, Geneva, Switzer.
- Journal officiel de l’Union Européenne. 2014. *Réglementation F-Gas. Règlement (UE) N° 517/2014 Du Parlement Européen et Du Conseil*.
- Juntarachat, Niramol, Alain Valtz, Christophe Coquelet, Romain Privat, and Jean Noël Jaubert. 2014. “Experimental Measurements and Correlation of Vapor-Liquid Equilibrium and Critical Data for the CO₂ + R1234yf and CO₂ + R1234ze(E) Binary Mixtures.” *International Journal of Refrigeration* 47: 141–52.
- Kim, Ju Hyok, Jin Min Cho, and Min Soo Kim. 2008. “Cooling Performance of Several CO₂/propane Mixtures and Glide Matching with Secondary Heat Transfer Fluid.” *International Journal of Refrigeration* 31: 800–806.
- Kim, Ju Hyok, Jin Min Cho, Il Hwan Lee, Jae Seung Lee, and Min Soo Kim. 2007. “Circulation Concentration of CO₂/propane Mixtures and the Effect of Their Charge on the Cooling Performance in an Air-Conditioning System.” *International Journal of Refrigeration* 30: 43–49.
- Kim, M. 2004. *Fundamental Process and System Design Issues in CO₂ Vapor Compression Systems*. *Progress in Energy and Combustion Science*. Vol. 30.
- Kunz, O., R. Klimeck, W. Wagner, and M. Jaeschke. 2007. *The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures*. *GERG Technical Monograph*.
- Kunz, O., and W. Wagner. 2012. “The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004.” *Journal of Chemical and Engineering Data* 57 (11): 3032–91.
- Liao, S M, T S Zhao, and A Jakobsen. 2000. “A Correlation of Optimal Heat Rejection Pressures in Transcritical Carbon Dioxide Cycles.” *Applied Thermal Engineering* 20: 831–41.
- Luecken, Deborah J, Robert L Waterland, Stella Papasavva, Kristen N Taddonio, William T Hutzell, John P Rugh, and Stephen O Andersen. 2010. “Ozone and TEA Impacts in North America from Degradation of 2,3,3,3-Tetrafluoropropene (HFO-1234yf), A Potential Greenhouse Gas Replacement.” *Environmental Science & Technology* 44 (1): 343–48.
- Ma, Yitai, Zhongyan Liu, and Hua Tian. 2013. “A Review of Transcritical Carbon Dioxide Heat Pump and Refrigeration Cycles.” *Energy* 55 (2013). Elsevier Ltd: 156–72.
- Mc Linden, Mark O., Steven J. Brown, Andrei F. Kazakov, and Piotr A. Domanski. 2015. “Hitting the Bounds of Chemistry: Limits and Tradeoffs for Low-Gwp Refrigerants.” *24th International Congress of Refrigeration*.
- Meunier, Francis, Marie-France Terrier, and Cyril Toubanc. 2005. “Etude Expérimentale de Mélanges de Fluides Frigorigènes À Base de Dioxyde de Carbone Pour La Climatisation Automobile Rapport Final Concernant Le Contrat ADEME CNAM N° 02.66.021.”
- Mevik, Bjørn-helge, and Ron Wehrens. 2015. “Introduction to the Pls Package.” *Help Section of The “pls” package of RStudio Software*, 1–23.
- Nagahama, Kunio, Hitoshi Konishi, Daisuke Hoshino, and Mitsuho Hirata. 1974. “Binary Vapor-Liquid Equilibria of Carbon Dioxide-Light Hydrocarbons At Low Temperature.” *Journal of Chemical Engineering of Japan* 7 (5): 323–28.
- NASA’s Earth Observing System. 2012. “Ozone Hole through the Years 1970-2011.” <http://eosps.nasa.gov/>.
http://eosps.nasa.gov/sites/default/files/publications/2012Ozone_Hole_Lenticular_508_Compliant.pdf.
- Niesen, Vicki G., and James C. Rainwater. 1990. “Critical Locus, (Vapor + Liquid) Equilibria, and Coexisting Densities of (Carbon Dioxide + Propane) at Temperatures from 311 K to 361 K.” *The Journal of Chemical Thermodynamics* 22 (8): 777–95.
- Onaka, Yoji, Akio Miyara, Koutaro Tsubaki, and Shigeru Koyama. 2008. “Analysis of Heat Pump Cycle Using CO₂/DME Mixture Refrigerant.” *International Refrigeration and Air Conditioning*

Conference at Purdue.

- Reamer, H. H., and B. H. Sage. 1964. "Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Phase Behavior in the N-Butane-N-Decane System." *Journal of Chemical & Engineering Data* 9: 24–28.
- Robinson, Douglas M., and Eckhard A. Groll. 1998. "Efficiencies of Transcritical CO₂ Cycles with and without an Expansion Turbine." *International Journal of Refrigeration* 21 (7): 577–89.
- Sabre, Rachid. 2007. "Plans D'Expériences Méthode de Taguchi." *Techniques de L'ingénieur* F1006: 1–10.
- Sarkar, J., Souvik Bhattacharyya, and M. Ram Gopal. 2005. "Transcritical CO₂ Heat Pump Systems: Exergy Analysis Including Heat Transfer and Fluid Flow Effects." *Energy Conversion and Management* 46 (13–14): 2053–67.
- Schmidt, Gavin A, and Thomas R Karl. 2016. "Annual Global Analysis for 2015." NOAA/NASA, no. January.
- Tolstorebrov, Ignat, and Trygve M Eikevik. 2016. "PAPER ID 1065: AN UPDATE OF EUROPEAN AND INTERNATIONAL SAFETY STANDARDS." In *12th IIR Gustav Lorentzen Natural Working Fluids Conference, Edinburgh – United Kingdom*.
- Tsang, Charles Y, and William B Streett. 1981. "Vapor-Liquid Equilibrium in the System Carbon Dioxide/dimethyl Ether." *J. Chem. Eng. Data* 26 (2): 155–59.
- Ungerer, Philippe, Carlos Nieto-Draghi, Bernard Rousseau, Göktug Ahunbay, and Véronique Lachet. 2007. "Molecular Simulation of the Thermophysical Properties of Fluids: From Understanding toward Quantitative Predictions." *Journal of Molecular Liquids* 134: 71–89.
- van Konynenburg, P.H., Scott, R.L. 1980. "Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 298 (1442): 495–540.
- Varmuza, Kurt, and Peter Filzmoser. 2009. *Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics*. Edited by Taylor & Francis Group. CRC Press.
- Wehrens, Ron. 2011. *Use R! Chemometrics with R: Multivariate Data Analysis in the Natural Sciences and Life Sciences*. Edited by Springer.
- Wold, S, A Ruhe, H Wold, and W J Dunn. 1984. "The Collinearity Problem in Linear Regression. The Partial Least Squares (PLS) Approach to Generalized Inverses." *J. Sci. and Stat. Comput.* 5 (3): 735–43.
- Yang, Liang, Hui Li, Si Wei Cai, Liang Liang Shao, and Chun Lu Zhang. 2015. "Minimizing COP Loss from Optimal High Pressure Correlation for Transcritical CO₂ Cycle." *Applied Thermal Engineering* 89: 656–62.
- Yucelen, Belgin, and Arthur J Kidnay. 1999. "Vapor-Liquid Equilibria in the Nitrogen + Carbon Dioxide + Propane System from 240 to 330 K at Pressures to 15 MPa." *Journal of Chemical and Engineering Data* 44: 926–31.
- Zancan, Kelly C, Marcia O M Marques, Ademir J Petenate, and M. Angela a Meireles. 2002. "Extraction of Ginger (*Zingiber Officinale* Roscoe) Oleoresin with CO₂ and Co-Solvents: A Study of the Antioxidant Action of the Extracts." *The Journal of Supercritical Fluids* 24: 57–76.
- Zhang, X. P., F. Wang, X. W. Fan, X. L. Wei, and F. K. Wang. 2013. "Determination of the Optimum Heat Rejection Pressure in Transcritical Cycles Working with R744/R290 Mixture." *Applied Thermal Engineering* 54 (1): 176–84.
- Zhang, Xianping. 2013. "Research on Characteristics of R744-Based Mixtures Used in Heat Pump System." In *Eurammon Conference, Schaffhausen, Germany*.
- Zhao, P C, L Zhao, G L Ding, and C L Zhang. 2003. "Temperature Matching Method of Selecting Working Fluids for Geothermal Heat Pumps." *Applied Thermal Engineering* 23: 179–95.

8 Annexes

8.1 Annexe 1 : Code Arduino pour le pilotage du détendeur électronique

```
#include <math.h> //Bibliothèque de donnée
int s=500; //Variable de position du détendeur
int d=0; //Consigne de position du détendeur
int p=2; //Variable de phase du détendeur
int j;

void setup() {

  /* Etablir le sens de rotation du motor via le sens du
courant dans les bobine */

  pinMode(12, OUTPUT); //CH A -- HIGH = "Courant(+)" and
LOW = "Courant(-)"
  pinMode(13, OUTPUT); //CH B -- HIGH = "Courant(+)" and
LOW = "Courant(-)"

  /* Etablir le "frein" des bobines */

  pinMode(9, OUTPUT); //Frein CH A
  pinMode(8, OUTPUT); //Frein CH B

  Serial.begin(9600);
}

void loop(){
if(Serial.available()) {
  d=Serial.parseInt();
  // say what you got:
  Serial.print("I received: ");
  Serial.println(d);
}
while(d < s){ // Tant que la consigne du détendeur est
inférieure à sa position, alors on ferme le détendeur
// Serial.println("fermeture du detendeur");
  j=0;
  if (p==1 && j==0){ //Si la phase actuelle est AB
  PasA(); //Alimentation de la phase A+ entraînant le
premier pas
  p=0; //La phase exitée est la phase A
  j++;
  }
  else if (p==0 && j==0){ //Si la phase actuelle est A
  PasbA(); //Alimentation des phase A+ et B- entraînant le
second pas du cycle
  p=7; //La phase exitée est la phase bA
  j++;
  }
  else if (p==7 && j==0){ //Si la phase actuelle est bA
  Pasb(); //Alimentation de la phase B- entraînant le
troisième pas
  p=6; //La phase exitée est la phase b
  j++;
  }
  else if (p==6 && j==0){ //Si la phase actuelle est b
  Pasab(); //Alimentation des phases A- et B- entraînant le
quatrième pas
  p=5; //La phase exitée est la phase ab
  j++;
  }
  else if (p==5 && j==0){ //Si la phase actuelle est ab
  Pasa(); //Alimentation de la phase A- entraînant le
cinquième pas
  p=4; //La phase exitée est la phase a
  j++;
  }
  else if (p==4 && j==0){ //Si la phase actuelle est a
  PasBa(); //Alimentation des phases A- et B+ entraînant le
sixième pas
  p=3; //La phase exitée est la phase Ba
  j++;
  }
  else if (p==3 && j==0){ //Si la phase actuelle est Ba
  PasB(); //Alimentation de la phase B+ entraînant le
septième pas
  p=2; //La phase exitée est la phase B
  j++;
  }
  else if (p==2 && j==0){ //Si la phase actuelle est B
  PasAB(); //Alimentation des phase A+ et B+ entraînant le
dernier pas du cycle
  p=1; //La phase exitée est la phase AB
  j++;
  }
  s--;
  Serial.println(s);
  // Serial.println(p);
}
  delay(500); // Demi-seconde d'attente en cas de
changement de sens
  while(d > s){ // Tant que la consigne du détendeur est
supérieure à sa position, alors on ouvre le détendeur
// Serial.println("ouverture du detendeur");
  j=0;
  if (p==7 && j==0){ //Si la phase actuelle est bA
  PasA(); //Alimentation de la phase A+ entraînant le
premier pas
  p=0; //La phase exitée est la phase A
  j++;
  }
  else if (p==0 && j==0){ //Si la phase actuelle est A
  PasAB(); //Alimentation des phases A+ et B+ entraînant le
second pas
  p=1; //La phase exitée est la phase AB
  j++;
  }
  else if (p==1 && j==0){ //Si la phase actuelle est AB
  PasB(); //Alimentation de la phase B+ entraînant le
troisième pas
  p=2; //La phase exitée est la phase B
  j++;
  }
  else if (p==2 && j==0){ //Si la phase actuelle est B
  PasBa(); //Alimentation des phases A- et B+ entraînant le
quatrième pas
  p=3; //La phase exitée est la phase Ba
  j++;
  }
  else if (p==3 && j==0){ //Si la phase actuelle est Ba
  Pasa(); //Alimentation de la phase A- entraînant le
cinquième pas
  p=4; //La phase exitée est la phase a
  j++;
  }
  }
  else if (p==4 && j==0){ //Si la phase actuelle est a
  Pasab(); //Alimentation des phases A- et B- entraînant le
sixième pas
  p=5; //La phase exitée est la phase ab
  j++;
  }
  }
  else if (p==5 && j==0){ //Si la phase actuelle est ab
  Pasb(); //Alimentation de la phase B- entraînant le
septième pas
```

```

    p=6;    //La phase exitée est la phase b
    j++;
}
else if (p==6 && j==0){ //Si la phase actuelle est b
    PasbA(); //Alimentation des phase A+ et B- entraînant le
dernier pas du cycle
    p=7;    //La phase exitée est la phase bA
    j++;
}
s++;
Serial.println(s);
// Serial.println(p);
} // Demi-seconde d'attente en cas de changement de sens
delay(500);
}
/* Contrôle pas-à-pas */
/* Pas initial : Phase A+ alimentée */
void PasA(){
digitalWrite(9, LOW); // "Frein" desserré CH A
digitalWrite(8, HIGH); // "Frein" enclenché CH B
digitalWrite(12, HIGH); // Choix direction CH A +
analogWrite(3, 255); // Mouvoir CH A
analogWrite(11, 0); // Mouvoir CH B

delay(32); // Pause de 32ms car la vitesse de rotation
du moteur impose 31.3 pulse per second soit environ 32ms par
pas
}

/* Phases A+ et B+ alimentées, soit le second pas dans le
sens de l'ouverture et le dernier dans le sens de la fermeture
*/

void PasAB(){
digitalWrite(9, LOW); // ENABLE CH A
digitalWrite(8, LOW); // ENABLE CH B

digitalWrite(13, HIGH); // Choix direction CH B +
digitalWrite(12, HIGH); // Choix direction CH A +

analogWrite(11, 255); // Mouvoir CH B
analogWrite(3, 255); // Mouvoir CH A

delay(32); // Pause de 32ms car la vitesse de rotation du
moteur impose 31.3 pulse per
second
soit environ 32ms par pas
}

/* Phase B+ alimentée soit le troisième pas dans le sens de
l'ouverture et le septième dans le sens de la fermeture */

void PasB(){
digitalWrite(9, HIGH); // "Frein" enclenché CH A
digitalWrite(8, LOW); // ENABLE CH B

digitalWrite(13, HIGH); // Choix direction CH B +
digitalWrite(12, LOW); // Choix direction CH A -

analogWrite(3, 0); // Pas Mouvoir CH A
analogWrite(11, 255); // Mouvoir CH B

delay(32); // Pause de 32ms car la vitesse de rotation du
moteur impose 31.3 pulse per second soit environ 32ms par
pas
}

/* Phases A- et B+ alimentées soit le quatrième pas dans le
sens de l'ouverture et le sixième dans le sens de la fermeture
*/

void PasBa(){
digitalWrite(9, LOW); // "Frein" desserré CH A
digitalWrite(8, LOW); // "Frein" desserré CH B

digitalWrite(13, HIGH); // Choix direction CH B +
digitalWrite(12, LOW); // Choix direction CH A -

analogWrite(11, 255); // Mouvoir CH B
analogWrite(3, 255); // Mouvoir CH A

delay(32); // Pause de 32ms car la vitesse de rotation du
moteur impose 31.3 pulse per second soit environ 32ms par pas
}

/* Phases A- et B- alimentées soit le sixième pas dans le
sens de l'ouverture et le quatrième dans le sens de la fermeture
*/

void Pasab(){
digitalWrite(9, LOW); // "Frein" desserré CH A
digitalWrite(8, LOW); // "Frein" desserré CH B

digitalWrite(13, LOW); // Choix direction CH B -
digitalWrite(12, LOW); // Choix direction CH A -

analogWrite(11, 255); // Mouvoir CH B
analogWrite(3, 255); // Mouvoir CH A

delay(32); // Pause de 32ms car la vitesse de rotation du
moteur impose 31.3 pulse per second soit environ 32ms par pas
}

/* Phase B- alimentée soit le septième pas dans le sens de
l'ouverture et le troisième dans le sens de la fermeture */

void Pasb(){
digitalWrite(9, HIGH); // "Frein" enclenché CH A
digitalWrite(8, LOW); // "Frein" desserré CH B

digitalWrite(13, LOW); // Choix direction CH B -
analogWrite(3, 0); // Pas mouvoir CH B
analogWrite(11, 255); // Mouvoir CH B

delay(32); // Pause de 32ms car la vitesse de rotation du
moteur impose 31.3 pulse per second soit environ 32ms par pas
}

/* Phases A+ et B- alimentées soit le dernier pas du sens
d'ouverture et le second dans le sens de la fermeture */

void PasbA(){
digitalWrite(9, LOW); // "Frein" desserré CH A
digitalWrite(8, HIGH); // "Frein" enclenché CH B

digitalWrite(12, LOW); // Choix direction CH A -
analogWrite(3, 255); // Mouvoir CH A
analogWrite(11, 0); // Pas Mouvoir CH B

delay(32); // Pause de 32ms car la vitesse de rotation du
moteur impose 31.3 pulse per second soit environ 32ms par pas
}

/* Phase A- alimentée soit le cinquième pas dans les deux
sens */
}

```

8.2 Annexe 2 : Liste des entrées/sorties du banc expérimental

Désignation	N° câble	Boucle/circuit	Emplacement circuit	Voie d'acquisition
Températures				NI9214 emplacement 8
T0	0	CO2	Sortie compresseur/entrée gas cooler	cDAC2Mod8 ai0
T1	1	CO2	Sortie gas cooler/entrée HXI HP	cDAC2Mod8 ai1
T2	2	CO2	Sortie HXI HP/entrée débitmètre HP D1	cDAC2Mod8 ai2
T3	3	CO2	Sortie débitmètre D1/entrée détendeur	cDAC2Mod8 ai3
T4	4	CO2	Sortie détendeur/entrée évaporateur	cDAC2Mod8 ai4
T5	5	CO2	Sortie évaporateur/entrée HXI BP	cDAC2Mod8 ai5
T6	6	CO2	Sortie HXI BP/entrée débitmètre BP D2	cDAC2Mod8 ai6
T7	7	Eau glycolée GC	Entrée gas cooler	cDAC2Mod8 ai7
T8	8	Eau glycolée GC	Sortie gas cooler	cDAC2Mod8 ai8
T9	9	Eau glycolée Evapo	Entrée évaporateur/sortie bouteille	cDAC2Mod8 ai9
T10	10	Eau glycolée Evapo	Sortie évaporateur/entrée échangeur intermédiaire	cDAC2Mod8 ai10
T11	11	Eau glycolée Evapo	Sortie échangeur intermédiaire/entrée bouteille	cDAC2Mod8 ai11
T12	12	CO2	Sortie débitmètre BP D2/aspiration compresseur	cDAC2Mod8 ai12
T13	13	CO2	Sortie détendeur phase vapeur	cDAC2Mod8 ai13
T14	14	CO2	Sortie détendeur phase liquide	cDAC2Mod8 ai14
Pressions en 4-20mA				NI9203 emplacement 7
HP1	5	CO2	Sortie compresseur/entrée gas cooler	cDAC2Mod7 ai5
HP2	4	CO2	Sortie gas cooler/entrée HXI HP	cDAC2Mod7 ai4
HP3	3	CO2	Sortie débitmètre D1/entrée détendeur	cDAC2Mod7 ai3
BP1	1	CO2	Sortie détendeur/entrée évaporateur	cDAC2Mod7 ai1
BP2	0	CO2	Sortie évaporateur/entrée HXI BP	cDAC2Mod7 ai0
BP3	2	CO2	Sortie HXI BP/entrée débitmètre BP D2/aspiration	cDAC2Mod7 ai2

Débits / Masse volumique en 4-20mA				NI9203
D1 débit	8 fil noir	CO2	Débitmètre coriolis CO2 HP	cDAC2Mod7 ai6
D2 débit	9 fil noir	CO2	Débitmètre coriolis CO2 BP	cDAC2Mod7 ai7
D1 masse vol	8 fil marron	CO2	Débitmètre coriolis CO2 HP	cDAC2Mod6 ai0
D2 masse vol	9 fil marron	CO2	Débitmètre coriolis CO2 BP	cDAC2Mod6 ai1
D3 débit	10 fil noir sur bornier 26	Eau glycolée	Débitmètre magnétique eau glycolée coté évapo	cDAC2Mod6 ai2
D4 débit	11 fil noir sur bornier 26	Eau glycolée	Débitmètre magnétique eau glycolée coté GC	cDAC2Mod6 ai3
P apparente		Circuit elec	Alimentation compresseur	cDAC2Mod6 ai4
P absorbée		Circuit elec	Alimentation compresseur	cDAC2Mod6 ai5
Contrôle commande				NI9263
Compressor speed control	Signal et commande compresseur	CO2	Contrôle de la vitesse compresseur par signal 0-5V	cDAC2Mod5 a00 et COM voix 0
Triac bouteille eau	Câble 12. Signal commande 0-10V du triac résistance électrique	Eau glycolée	Contrôle la puissance de la résistance chauffante de la bouteille d'eau glycolée pour l'évaporateur	cDAC2Mod5 a01 et COM voix 1
Pilotage détenteur	Branchement USB	Arduino	Détendeur électronique	Port COM 5

8.3 Annexe 3 : Mesures de points de fonctionnement de la pompe à chaleur

8.3.1 Annexe 3.1 : Mesures de cycles CO₂ en mode ECS et CH pour une charge de 850g

Les tableaux ci-dessous présentent les moyennes des mesures effectuées sur le banc d'essais, pour des points de fonctionnement en mode ECS et CH. La pompe à chaleur fonctionne ici avec du CO₂ pur, et une charge de 850 g. Les colonnes de ces tables correspondent à des ouvertures (nombre de pas) différentes du détendeur (Det).

Tableau 17: Points de mesure CO₂ pur mode ECS, charge de fluide de 850g.

	ECS Det 90	ECS Det 95	ECS Det 100	ECS Det 105	ECS Det 110	ECS Det 115	ECS Det 120
Tsortie Compresseur [°C]	118,11	110,90	107,55	102,74	99,31	93,55	90,26
Tsortie échangeur HP [°C]	10,57	10,87	11,80	13,56	15,40	17,76	22,20
Ts échangeur interne HP [°C]	10,25	10,37	10,90	11,53	11,97	12,37	13,06
Tentrée détendeur [°C]	10,50	10,59	11,10	11,72	12,15	12,55	13,21
Tsortie détendeur [°C]	-5,14	-4,85	-4,35	-3,78	-3,46	-3,10	-2,52
Tsortie évapo coté fluide [°C]	6,02	5,58	4,46	0,62	-3,64	-3,75	-3,24
Ts échangeur interne BP [°C]	7,44	7,12	6,62	4,47	1,06	-1,74	-2,46
Te échangeur HP côté eau [°C]	10,35	10,26	10,27	10,28	10,29	10,27	10,31
Ts échangeur HP côté eau [°C]	64,45	64,95	65,35	65,54	65,67	64,95	65,29
Te évaporateur côté eau glyc [°C]	6,98	7,00	7,00	6,99	6,97	6,99	7,00
Ts évaporateur côté eau glyc [°C]	0,14	0,02	-0,06	-0,05	0,03	0,15	0,47
Te eau glycolée bouteille [°C]	3,86	5,66	5,68	5,70	5,83	5,83	5,89
T aspiration compresseur [°C]	8,38	7,89	7,39	5,30	2,19	-0,65	-1,33
Ts détendeur Vapeur [°C]	-3,22	-3,09	-2,65	-2,15	-1,86	-1,58	-1,06
Ts détendeur Liquide [°C]	-4,82	-4,52	-4,00	-3,42	-3,08	-2,70	-2,11
BP2 [Bar]	29,91	30,14	30,55	31,02	31,28	31,58	32,07
BP1 [Bar]	30,45	30,70	31,12	31,61	31,89	32,22	32,72
BP3 [Bar]	29,43	29,65	30,04	30,50	30,74	31,02	31,49
HP3 [Bar]	98,23	92,92	91,13	90,53	90,48	90,06	89,51
HP2 [Bar]	98,49	93,18	91,42	90,83	90,80	90,40	89,87
HP1 [Bar]	98,51	93,22	91,47	90,89	90,88	90,49	89,98
Débit massique HP Qm1 [g/s]	13,21	13,53	13,89	14,44	14,96	15,57	16,08
Débit massique BP Qm2 [g/s]	12,69	12,90	13,19	13,84	14,36	15,12	15,65
Rho HP [kg/m3]	917,51	912,24	907,46	902,98	900,22	897,17	892,22
Rho BP [kg/m3]	79,08	80,18	81,99	84,98	88,22	90,78	92,90
Débit eau côté HP [l/min]	7,00	7,01	7,01	7,01	7,02	7,01	7,02
débit eau glycolée côté BP [l/min]	1,09	1,08	1,07	1,07	1,07	1,07	1,03
P apparente [VA]	142,79	137,61	136,44	136,24	136,16	135,86	135,41
P absorbée [W]	1296,72	1222,97	1197,74	1188,33	1188,83	1182,99	1174,00
Rho eau entrée échangeur HP [kg/m3]	999,50	999,51	999,51	999,51	999,51	999,51	999,51
P utile [W]	4100,86	4099,94	4119,33	4127,79	4139,04	4081,07	3928,70
COP [-]	3,16	3,35	3,44	3,47	3,48	3,45	3,35
COP Cycle [-]	4,08	4,27	4,32	4,32	4,18	4,17	4,05

Tableau 18: Points de mesure CO2 pur mode CH, charge de fluide de 850g.

	CH Det 130	CH Det 140	CH Det 155	CH Det 165	CH Det 180	CH Det 180	CH Det 185	CH Det 200
Tsortie Compresseur [°C]	105,92	97,09	88,85	82,66	80,88	75,74	73,83	71,14
Tsortie échangeur HP [°C]	29,91	29,95	29,95	29,93	29,94	30,05	30,34	31,14
Ts échangeur interne HP [°C]	24,75	24,65	24,21	23,42	23,74	22,38	22,41	23,01
Tentrée détenteur [°C]	24,71	24,64	24,21	23,44	23,73	22,41	22,44	23,02
Tsortie détenteur [°C]	-1,78	-1,76	-1,57	-0,90	-1,38	-0,81	-0,70	-0,23
Tsortie évapo coté fluide [°C]	-2,32	-2,42	-2,35	-1,66	-2,21	-1,59	-1,48	-1,04
Ts échangeur interne BP [°C]	5,00	3,18	1,16	0,71	0,05	-0,68	-1,33	-1,35
Te échangeur HP côté eau [°C]	29,91	29,95	29,95	29,92	29,94	29,93	29,92	29,92
Ts échangeur HP côté eau [°C]	35,04	35,00	34,95	34,88	34,85	35,07	34,98	34,72
Te évaporateur côté eau glyc [°C]	7,00	7,01	7,01	7,00	6,98	7,01	6,99	6,99
Ts évaporateur côté eau glyc [°C]	1,11	1,16	1,22	1,52	1,29	1,66	1,74	2,08
Te eau glycolée bouteille [°C]	4,36	4,41	4,45	4,74	4,51	4,89	4,94	5,24
T aspiration compresseur [°C]	5,79	4,04	2,06	1,67	0,92	0,42	0,06	-0,29
Ts détenteur Vapeur [°C]	-0,70	-0,70	-0,51	0,11	-0,31	0,21	0,32	0,77
Ts détenteur Liquide [°C]	-1,31	-1,27	-1,05	-0,43	-0,83	-0,35	-0,22	0,27
BP2 [Bar]	32,71	32,70	32,84	33,49	33,00	33,55	33,65	34,06
BP1 [Bar]	33,38	33,39	33,57	34,18	33,74	34,25	34,36	34,79
BP3 [Bar]	32,16	32,14	32,26	32,94	32,39	32,97	33,06	33,45
HP3 [Bar]	96,42	91,50	85,89	80,98	79,63	76,53	75,80	74,90
HP2 [Bar]	96,77	91,88	86,29	81,36	80,05	76,94	76,22	75,34
HP1 [Bar]	96,80	91,92	86,34	81,42	80,12	77,02	76,31	75,45
Débit massique HP Qm1 [g/s]	15,42	15,78	16,30	16,05	16,75	16,57	16,75	17,24
Débit massique BP Qm2 [g/s]	15,00	15,37	15,93	15,69	16,36	16,17	16,38	16,85
Rho HP [kg/m3]	814,90	806,65	799,52	796,52	790,34	797,45	795,44	786,59
Rho BP [kg/m3]	89,38	90,74	92,59	95,53	94,25	96,77	97,38	99,29
Débit eau côté HP [l/min]	6,95	6,96	6,96	6,94	6,97	6,95	6,95	6,96
débit eau glycolée côté BP [l/min]	9,91	9,92	9,92	9,48	9,93	9,00	9,00	9,00
P apparente [VA]	140,12	136,52	133,62	129,27	130,94	125,01	124,79	124,97
P absorbée [W]	1265,91	1194,94	1116,38	1064,92	1027,28	998,62	986,67	970,46
Rho eau entrée échangeur HP [kg/m3]	995,41	995,40	995,40	995,41	995,40	995,41	995,41	995,41
P utile [W]	3527,26	3476,78	3444,31	3261,65	3380,81	3208,45	3152,78	2996,26
COP [-]	2,79	2,91	3,09	3,06	3,29	3,21	3,20	3,09
COP Cycle [-]	3,52	3,70	3,77	3,79	3,84	3,85	3,84	3,69

8.3.2 Annexe 3.2: Détail des mesures des optima pour le CO₂ pur et les mélanges

Les tableaux ci-dessous présentent les moyennes, écarts types et écarts max des mesures effectuées sur le banc d'essais, pour des points de performance maximales en ECS et CH, pour le CO₂ pur, les mélanges CO₂ propane et R-1234yf. Les colonnes de cette table correspondent à des ouvertures (nombre de pas) différentes du détendeur (Det).

Tableau 19: Détails de deux points de mesure à HP optimale pour le CO₂ pur en ECS et en chauffage.

	CO2 pur ECS			CO2 pur CH		
	Ecart max	Ecart type	Moyennes	Ecart max	Ecart type	Moyennes
Tsortie Compresseur [°C]	0,63	0,15	96,30	0,32	0,11	78,09
Tsortie échangeur HP [°C]	0,29	0,10	13,76	0,20	0,08	29,94
Ts échangeur interne HP [°C]	0,33	0,12	11,00	0,54	0,22	25,16
Tentrée détendeur [°C]	0,35	0,11	11,24	0,49	0,18	25,14
Tsortie détendeur [°C]	0,32	0,10	-3,60	0,25	0,09	-1,43
Tsortie évapo coté fluide [°C]	1,43	0,69	-3,10	0,25	0,10	-2,39
Ts échangeur interne BP [°C]	0,85	0,34	1,93	1,01	0,39	1,64
Te échangeur HP côté eau [°C]	0,31	0,09	9,98	0,32	0,08	29,94
Ts échangeur HP côté eau [°C]	0,71	0,20	65,27	0,29	0,08	35,04
Te évaporateur côté eau glyc [°C]	0,66	0,20	6,99	0,38	0,12	7,01
Ts évaporateur côté eau glyc [°C]	0,37	0,11	0,08	0,28	0,09	1,36
Te eau glycolée bouteille [°C]	0,70	0,22	3,05	0,56	0,15	4,96
T aspiration compresseur [°C]	0,45	0,15	3,31	0,51	0,22	2,62
Ts détendeur Vapeur [°C]	0,32	0,09	-0,63	0,31	0,09	0,01
Ts détendeur Liquide [°C]	0,37	0,10	-3,48	0,25	0,10	-1,32
BP2 [Bar]	0,15	0,05	31,17	0,10	0,04	32,89
BP1 [Bar]	0,15	0,05	31,79	0,10	0,04	33,69
BP3 [Bar]	0,14	0,05	30,82	0,10	0,04	32,49
HP3 [Bar]	0,24	0,11	91,19	0,25	0,13	78,66
HP2 [Bar]	0,25	0,10	91,49	0,24	0,12	79,07
HP1 [Bar]	0,25	0,10	91,56	0,23	0,12	79,14
Débit massique HP [g/s]	0,03	0,01	14,78	0,14	0,05	16,60
Débit massique BP [g/s]	0,18	0,06	14,19	0,14	0,05	16,24
Rho HP [kg/m3]	1,24	0,60	1087,29	8,60	2,46	921,48
Rho BP [kg/m3]	4,83	1,73	461,87	6,93	2,87	497,91
Débit eau côté HP [l/min]	0,07	0,03	7,05	0,07	0,03	6,97
débit eau glycolée côté BP [l/min]	0,07	0,02	1,06	0,03	0,01	9,15
P apparente [VA]	7,52	1,09	140,39	3,99	1,20	133,29
P absorbée [W]	8,60	1,82	1193,33	4,65	1,96	1010,92
Rho eau entrée échangeur HP [kg/m3]	0,03	0,01	999,54	0,07	0,03	995,40
P utile [W]	262,97	84,34	4087,71	169,55	59,36	3241,95
COP [-]	0,22	0,07	3,43	0,17	0,06	3,21

Tableau 20: Détails des points de mesure de performances maximales pour les mélanges CO₂ & propane en ECS et CH.

	15% propane ECS			19% propane ECS			23% propane ECS		
	Ecart max	Ecart type	Moyennes	Ecart max	Ecart type	Moyennes	Ecart max	Ecart type	Moyennes
Tsortie Compresseur [°C]	0,34	0,10	90,58	0,27	0,08	92,79	0,26	0,08	90,34
Tsortie échangeur HP [°C]	0,40	0,12	11,35	0,35	0,10	16,53	0,33	0,11	15,93
Ts échangeur interne HP [°C]	0,54	0,12	6,47	0,44	0,13	12,84	0,30	0,11	11,24
Tentrée détendeur [°C]	0,34	0,11	6,91	0,38	0,13	13,20	0,34	0,11	11,55
Tsortie détendeur [°C]	0,34	0,10	-4,55	0,30	0,10	-5,44	0,25	0,09	-7,93
Tsortie évapo coté fluide [°C]	0,57	0,15	0,84	0,45	0,14	2,96	0,30	0,10	4,96
Ts échangeur interne BP [°C]	0,36	0,12	1,51	0,53	0,17	4,81	0,28	0,09	6,26
Te échangeur HP côté eau [°C]	0,39	0,10	10,07	0,26	0,08	10,11	0,28	0,09	10,10
Ts échangeur HP côté eau [°C]	0,62	0,15	64,00	0,47	0,15	64,29	0,55	0,18	65,01
Te évaporateur côté eau glyc [°C]	0,66	0,19	6,99	0,48	0,17	6,98	0,36	0,11	7,01
Ts évaporateur côté eau glyc [°C]	0,33	0,11	0,66	0,44	0,11	1,03	0,34	0,10	1,76
Te eau glycolée bouteille [°C]	0,53	0,13	2,38	0,58	0,17	3,87	0,46	0,15	5,22
T aspiration compresseur [°C]	0,27	0,10	1,67	0,34	0,11	6,59	0,37	0,09	6,44
Ts détendeur Vapeur [°C]	0,29	0,09	30,92	0,38	0,13	32,91	0,33	0,09	26,35
Ts détendeur Liquide [°C]	0,33	0,11	29,20	0,28	0,09	31,65	0,35	0,12	26,24
BP2 [Bar]	0,10	0,03	27,78	0,08	0,03	26,28	0,03	0,01	23,49
BP1 [Bar]	0,10	0,03	28,32	0,09	0,03	26,88	0,04	0,01	23,98
BP3 [Bar]	0,09	0,03	27,27	0,08	0,03	25,72	0,04	0,01	23,04
HP3 [Bar]	0,32	0,08	80,65	0,13	0,05	72,31	0,11	0,04	67,62
HP2 [Bar]	0,32	0,08	80,96	0,16	0,05	72,61	0,10	0,04	67,86
HP1 [Bar]	0,33	0,08	81,01	0,13	0,05	72,69	0,12	0,05	67,91
Débit massique HP [g/s]	0,03	0,01	13,69	0,01	0,00	13,33	0,01	0,00	11,29
Débit massique BP [g/s]	0,09	0,03	13,88	0,11	0,03	12,96	0,07	0,03	11,55
Rho HP [kg/m3]	1,08	0,40	793,57	1,00	0,46	739,53	0,77	0,28	713,17
Rho BP [kg/m3]	1,30	0,40	77,98	0,58	0,18	68,82	0,46	0,16	61,85
Débit eau côté HP [l/min]	0,08	0,03	6,93	0,08	0,03	7,05	0,09	0,03	6,99
débit eau glycolée côté BP [l/min]	0,06	0,02	1,01	0,05	0,01	0,98	0,06	0,02	0,83
P apparente [VA]	3,63	1,16	132,78	3,65	0,98	134,77	2,83	1,11	128,77
P absorbée [W]	5,02	1,27	1110,69	4,32	1,10	1093,22	2,32	0,91	969,15
Rho eau entrée échangeur HP [kg/m3]	0,03	0,01	999,53	0,03	0,01	999,53	0,03	0,01	999,53
P utile [W]	213,03	64,40	3780,67	180,66	51,97	3685,26	227,38	72,25	3158,23
COP [-]	0,20	0,06	3,40	0,17	0,05	3,37	0,23	0,07	3,26

	15% propane CH			17% propane CH			23% propane CH		
	Ecart max	Ecart type	Moyennes	Ecart max	Ecart type	Moyennes	Ecart max	Ecart type	Moyennes
Tsortie Compresseur [°C]	0,27	0,08	70,40	0,30	0,09	79,09	0,28	0,08	78,97
Tsortie échangeur HP [°C]	0,27	0,08	30,28	0,31	0,08	30,06	0,29	0,08	29,85
Ts échangeur interne HP [°C]	0,37	0,13	22,96	0,31	0,08	26,82	0,35	0,09	23,15
Tentrée détendeur [°C]	0,32	0,11	22,98	0,38	0,08	26,81	0,32	0,09	23,23
Tsortie détendeur [°C]	0,27	0,08	-1,22	0,37	0,09	-3,49	0,29	0,09	-5,33
Tsortie évapo coté fluide [°C]	0,31	0,10	1,93	0,36	0,11	4,05	0,34	0,10	5,52
Ts échangeur interne BP [°C]	0,31	0,10	4,09	0,46	0,14	10,17	0,26	0,09	8,66
Te échangeur HP côté eau [°C]	0,22	0,08	29,93	0,27	0,08	29,82	0,27	0,08	29,83
Ts échangeur HP côté eau [°C]	0,26	0,08	34,79	0,28	0,09	35,21	0,25	0,08	34,95
Te évaporateur côté eau glyc [°C]	0,31	0,10	7,00	0,36	0,11	7,00	0,35	0,11	6,99
Ts évaporateur côté eau glyc [°C]	0,23	0,09	2,40	0,37	0,10	2,46	0,25	0,09	3,10
Te eau glycolée bouteille [°C]	0,57	0,14	5,84	0,41	0,13	5,25	0,39	0,13	5,22
T aspiration compresseur [°C]	0,37	0,11	4,42	0,28	0,11	11,10	0,24	0,09	9,37
Ts détendeur Vapeur [°C]	0,25	0,08	0,03	0,34	0,09	-1,96	0,23	0,09	-3,57
Ts détendeur Liquide [°C]	0,22	0,09	-0,77	0,28	0,09	-2,97	0,26	0,09	-4,99
BP2 [Bar]	0,06	0,02	29,93	0,09	0,03	27,19	0,06	0,02	24,64
BP1 [Bar]	0,06	0,02	30,57	0,09	0,03	27,80	0,05	0,02	25,09
BP3 [Bar]	0,06	0,02	29,41	0,08	0,03	26,68	0,05	0,02	24,26
HP3 [Bar]	0,12	0,03	65,30	0,06	0,02	62,87	0,06	0,02	59,06
HP2 [Bar]	0,11	0,03	65,66	0,05	0,02	63,18	0,06	0,02	59,31
HP1 [Bar]	0,11	0,03	65,75	0,06	0,02	63,25	0,07	0,02	59,33
Débit massique HP [g/s]	0,09	0,03	14,57	0,04	0,01	12,84	0,01	0,01	10,67
Débit massique BP [g/s]	0,22	0,07	14,41	0,16	0,04	12,42	0,18	0,05	10,60
Rho HP [kg/m3]	2,65	0,87	677,98	1,02	0,33	624,74	0,70	0,26	636,88
Rho BP [kg/m3]	1,06	0,29	82,31	0,51	0,18	69,88	0,74	0,22	62,87
Débit eau côté HP [l/min]	0,07	0,03	6,99	0,08	0,03	6,97	0,08	0,03	6,98
débit eau glycolée côté BP [l/min]	0,03	0,01	8,11	0,03	0,01	7,29	0,05	0,01	6,69
P apparente [VA]	4,12	1,32	124,35	2,87	1,02	122,67	3,48	1,09	125,98
P absorbée [W]	3,62	1,09	837,80	2,90	0,83	800,11	2,28	0,89	743,11
Rho eau entrée échangeur HP [kg/m3]	0,08	0,02	995,40	0,08	0,02	995,44	0,07	0,02	995,43
P utile [W]	170,65	49,63	2730,11	151,03	47,41	2724,44	125,33	43,40	2371,75
COP [-]	0,20	0,06	3,26	0,19	0,06	3,41	0,18	0,06	3,19

Tableau 21: Détails des points de mesure de performances maximales pour les mélanges CO₂ & R-1234yf en ECS et CH.

	5% R1234yf ECS			5,5% R1234yf CH		
	Ecart max	Ecart type	Moyennes	Ecart max	Ecart type	Moyennes
Tsortie Compresseur [°C]	0,31	0,11	109,86	0,78	0,22	76,40
Tsortie échangeur HP [°C]	0,31	0,11	11,21	0,25	0,08	29,94
Ts échangeur interne HP [°C]	0,29	0,10	11,53	0,46	0,17	22,16
Tentrée détenteur [°C]	0,35	0,13	11,78	0,49	0,17	22,26
Tsortie détenteur [°C]	0,45	0,13	-5,25	0,28	0,10	-1,85
Tsortie évapo coté fluide [°C]	0,29	0,10	10,43	0,37	0,12	1,16
Ts échangeur interne BP [°C]	0,24	0,09	10,09	0,34	0,10	2,81
Te échangeur HP côté eau [°C]	0,39	0,09	9,80	0,27	0,08	29,91
Ts échangeur HP côté eau [°C]	1,24	0,39	65,11	0,31	0,11	34,91
Te évaporateur côté eau glyc [°C]	0,24	0,08	12,22	0,36	0,11	7,00
Ts évaporateur côté eau glyc [°C]	0,32	0,09	3,99	0,26	0,09	2,01
Te eau glycolée bouteille [°C]	0,29	0,10	11,38	0,41	0,15	5,45
T aspiration compresseur [°C]	0,29	0,10	10,69	0,27	0,11	2,95
Ts détenteur Vapeur [°C]	0,32	0,10	-1,84	0,29	0,09	0,14
Ts détenteur Liquide [°C]	0,37	0,11	-3,66	0,26	0,09	-1,05
BP2 [Bar]	0,21	0,06	27,26	0,14	0,04	30,19
BP1 [Bar]	0,21	0,06	28,12	0,14	0,04	30,86
BP3 [Bar]	0,19	0,06	26,43	0,13	0,03	29,60
HP3 [Bar]	0,51	0,18	81,03	0,16	0,06	70,70
HP2 [Bar]	0,52	0,18	81,41	0,17	0,06	71,05
HP1 [Bar]	0,53	0,18	81,50	0,15	0,06	71,12
Débit massique HP [g/s]	0,08	0,03	16,66	0,11	0,04	15,82
Débit massique BP [g/s]	0,24	0,07	15,87	0,13	0,05	16,15
Rho HP [kg/m3]	0,86	0,38	921,20	3,83	1,19	824,09
Rho BP [kg/m3]	1,29	0,42	76,31	1,35	0,47	94,42
Débit eau côté HP [l/min]	0,08	0,03	6,90	0,07	0,02	6,99
débit eau glycolée côté BP [l/min]	0,07	0,02	1,25	0,04	0,01	8,93
P apparente [VA]	3,37	1,13	149,71	4,13	1,14	130,27
P absorbée [W]	9,24	3,00	1426,52	4,75	1,35	924,90
Rho eau entrée échangeur HP [kg/m3]	0,02	0,01	999,56	0,07	0,02	995,41
P utile [W]	301,41	87,21	4831,56	182,22	69,73	3090,82
COP [-]	0,21	0,06	3,39	0,20	0,08	3,34

8.4 Annexe 4 : Fiche étalonnage GC et Traitement des Données

Etalonnage :

- Avant de pouvoir exploiter les données, il faudra réaliser un **étalonnage**.
- Deux valeurs sont paramétrables sur la machine la « **range = 0** » et « **l'atténuation = 1** ». Lors de l'analyse d'élément très bon conducteur thermique, il faudra augmenter l'atténuation afin d'éviter la saturation du signal. Veuillez cependant à maintenir les paramètres constants pour tous les composants d'un même étalonnage.
- En connaissant la Pression et la Température, on est capable de calculer la quantité de matière « n » grâce à la relation « **PV = nRT** » (On connaît le Volume « V » de la seringue).
- On peut donc calculer **une fonction** affine du type « **y = ax + b** » en fonction de « n » et « **l'Aire du Peak** ».

Après la mesure :

- Le fichier contenant les mesures est un **fichier Excel**, enregistré sur l'ordinateur.
- Une fois le fichier ouvert, il faut **supprimer l'en-tête** dans le tableau, **remplacer les « , » par des « . »** (Ctrl) + F – Remplacer tout) et enregistrer le fichier sous le **format Texte (DOS).txt** .

Traitement des données :

- Importation du nouveau fichier dans le logiciel « **Chromulan** »
- Afin de limiter le champ d'action on définit les peaks : **Clic Droit** → « **Auto Detect Peaks** » ou « **P-A** »
- Il est possible d'affiner les peaks en déplaçant les bornes manuellement en cliquant dessus.
- Le calcul des aires sous les peaks est obtenu via : **Clic Droit** → **Peaks** → **Calculate Amount** → « **P-B** »
- Dans le tableau obtenu, il est possible de **supprimer un échantillon** issu d'une mauvaise manipulation.
- Les données peuvent maintenant être recopiées manuellement dans un fichier Excel.
- Grâce à une régression linéaire sur l'ensemble des données acquises, on peut déterminer la pente de la fonction affine permettant de retrouver n pour une aire de pic donnée. L'ordonnée à l'origine résultant uniquement de la seringue (aiguille et autre volume mort) est ramenée à zéro dans le calcul. Soit **n = a . A** avec

n = Nb de mol

a = Pente

A = Intégrale du pic

8.5 Annexe 5 : Fiche d'Utilisation du Chromatographe

Le chromatographe à l'arrêt :

- Le **détendeur sur la bouteille d'hélium** doit indiquer **2,6bar** afin d'assurer un débit minimum
- L'**injecteur (A)** doit être maintenu à une **température de 160°C même à l'arrêt**
- Le **débit minimum** dans la machine régler dans le menu **FLOW** est de **1,000 mL/min**
- Le four et le détecteur sont éteints

Initialisation du Chromatographe :

1. Allumage du four et du détecteur (A) : **OverTemp** → **ON** et **Det A Temp** → **ON**
2. Mise en place d'un débit stable dans le circuit : **FLOW** → **14,000mL/min**
3. Contrôle du débit « réel » via débit mètre externe : Afficheur digitale **30 mL/min**
4. Démarrage du boîtier de contrôle de température :

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----

Les circuits allumés sont les numéros : 1 2 3 4 6 7 8 et 10

5. Allumage du gaz vecteur dans la colonne parallèle : Potentiomètre « **TCD – Ref** » **ON**
6. Contrôle du débit « réel » via débit mètre externe : Afficheur digitale **73mL/min**

Début des mesures :

1. Mise en route du détecteur : **Det** → **A** → **ON**
2. Injection du produit dans l'orifice « le plus proche du bord » (proposez vos formulations)

Extinction :

- Procédure d'initialisation à l'envers avec réglage du débit minimum : **FLOW** → **1,000mL/min**
- Constatation de la formation de bulle dans le débitmètre externe (présence de débit)

8.6 Annexe 6 : Code R pour le chargement des spectres et le traitement PLS

8.6.1 Fonctions

```
library(data.table)
library(ggplot2)
library(pls)
```

Récupération des métadonnées associées aux spectres :

```
getMetaData <- fonction(fileName) {
  # DESCRIPTION : Fonction permettant de récupérer les conditions de relevé d'un spectre
  (température, pression...)
  # IN : Le nom du fichier CSV avec les métadonnées du spectre.
  # exemple "03 04 2015 CO2 entrée détendeur 82 bar 11 C 900kgm3.csv"
  # OUT : Un tableau avec 1 ligne et l'ensemble des éléments descriptifs du spectre
  fName <- copy(fileName)
  # PREPARATION
  # remove ".csv"
  fileName <- gsub('.csv', '', fileName)

  # remove " " between values and units
  # remove " " between "Cell" and Cell's number
  # remove "molL"
  # Add "-" between dates values
  if (length(grep(" bar", fileName, ignore.case = TRUE)) > 0) fileName <- gsub(" bar", "bar", fileName,
  ignore.case = TRUE)
  if (length(grep(" C ", fileName)) > 0) fileName <- gsub(" C ", "C ", fileName)
  if (length(grep(" kg", fileName, ignore.case = TRUE)) > 0) fileName <- gsub(" kg", "kg", fileName,
  ignore.case = TRUE)
  if (length(grep("x3H8 ", fileName, ignore.case = TRUE)) > 0) fileName <- gsub("x3H8 ", "x3H8",
  fileName, ignore.case = TRUE)
  if (length(grep("[0-9][[]", fileName)) > 0) fileName <- gsub("[[]", "[", fileName, ignore.case = TRUE)
  if (length(grep("[ ]", fileName)) > 0) fileName <- gsub("[ ]", "[", fileName, ignore.case = TRUE)
  if (length(grep(" Cell [0-9]", fileName, ignore.case = TRUE)) > 0) fileName <- gsub("Cell ", "",
  fileName, ignore.case = TRUE)
  fileName <- gsub("molL", "", fileName, ignore.case = TRUE)
  fileName <- sub(" ", "-", fileName)
  fileName <- sub(" ", "-", fileName)

  # EXTRACTION DES DONNEES
  # Split le nom dans une liste
  metaData <- unlist(strsplit(fileName, " "))

  # Parse Data
  date <- as.POSIXct(metaData[1], format="%d-%m-%Y")
  cell <- metaData[2]
```

```

if (length(grep("bar", fileName, ignore.case = TRUE)) > 0) P <- as.numeric(sub("bar", "",
metaData[grep("bar", metaData, ignore.case = TRUE)])) else P <- NA
if (length(grep("C ", fileName)) > 0) temp <- as.numeric(sub("C", "", metaData[grep("[0-9]C",
metaData)])) else temp <- NA
if (length(grep("kgm3", fileName, ignore.case = TRUE)) > 0) d <- as.numeric(sub("kgm3", "",
metaData[grep("kg", metaData, ignore.case = TRUE)])) else d <- NA
if (length(grep("xC3H8", fileName, ignore.case = TRUE)) > 0) xC3H8 <- as.numeric(sub("xC3H8", "",
metaData[grep("xC3H8", metaData, ignore.case = TRUE)])) else xC3H8 <- NA
if (length(grep("[[]CO2", fileName, ignore.case = TRUE)) > 0) conCO2 <- as.numeric(sub("[[]CO2[]]",
"", metaData[grep("[[]CO2", metaData, ignore.case = TRUE)])) else conCO2 <- NA
if (length(grep("[[]CO2", fileName, ignore.case = TRUE)) > 0) conC3H8 <-
as.numeric(sub("[[]C3H8[]]", "", metaData[grep("[[]C3H8", metaData, ignore.case = TRUE)])) else
conC3H8 <- NA

# Return as Data Table
return(data.table(date = date,
  fName = fName,
  cell = cell,
  P = P,
  temp = temp,
  density = d,
  xC3H8 = xC3H8,
  conCO2 = conCO2,
  conC3H8 = conC3H8))
}

```

Lecture d'un fichier spectre :

```

spLoad <- function(filepath, voidSp, cellName){
  # DESCRIPTION : Chargement d'un fichier de spectre
  # IN : Adresse complète du fichier à charger
  # OUT : Data table avec l'ensemble des données

  # load file (skip first line)
  textcontent <- readLines(filepath)
  textcontent <- textcontent[-1]
  sp <- as.data.table(read.csv(textConnection(textcontent), header=T, sep=";", dec=","))

  setnames(sp, c("f", "a"))

  sp[, a:= a - voidSp[, cellName, with=F]]
  return (sp)
}

```

Réduction du bruit :

```
spNoiseReduction <- fonction(sp, k){
  # DESCRIPTION : application d'un lissage sur les données de spectre pour supprimer le bruit
  # IN : table d'un spectre
  # OUT : liste des amplitude lissées

  nra <- apply(sp, 1, function(x){
    coeff <- sp[f < x["f"] + k & f > x["f"] - k, 1-((f-x["f"])/k)^2]
    val <- sp[f < x["f"] + k & f > x["f"] - k, a]

    return(sum(coeff*val)/sum(coeff))
  })
  return(nra)
}
```

Chargement des spectres des cellules à vide :

```
spLoadVoid <- fonction(pathvoid){
  # Extraction of void spectra
  filesNames <- dir(pathvoid)
  voiddata <- data.table()
  matplot(4000, 1, type="l", xlim=c(10000,4000), ylim=c(-0.2, 0.2), xlab="cm-1", ylab="Absorbance",
  main = "void spectra")
  for (f in filesNames) {
    cat(paste("au tour de", f, "\n"))
    spvoiddata <- getMetaData(f)
    sp <- loadSpec(paste(pathvoid, f, sep="/"))
    matplot(sp$f, sp$a, type="l", add = TRUE)
    if (!exists("allVoidSp")) {
      allVoidSp <- copy(sp)
    } else {
      allVoidSp <- merge(allVoidSp, sp, by="f")
    }
    setnames(allVoidSp, old="a", new=spvoiddata[,cell])
  }
  return(allVoidSp)
}
```

Suppression de l'offset (retour à la ligne de base) :

```
spClearOffset <- fonction(sp){
  # DESCRIPTION : Applique la réduction de la déviation sur le spectre et retourne la valeur d'offset
  # IN : table d'un spectre avec noise réduction
  # OUT : liste des amplitudes dans offset

  offset <- sp[,min(nra)]
  sp[, a := a-offset]
```

```

sp[, nra := nra-offset]
return(offset)
}

```

Préparation du set d'entraînement et application de l'algorithme PLS :

```

spPLS <- fonction(metaData, voidSp){
  # DESCRIPTION : Fait toute la préparation des données pour appliquer la PLS sur tous les spectres
  données en entrée.
  # IN : liste des fichiers de spectre a intégrer
  # OUT : Résultats de la PLS
  # metaData <- data[cell == "Cell3",]
  spList <- metaData$fName

  i_f <- 0

  cat("PLS : Préparation des données \n[")
  allData<-NULL

  for(f in spList){
    i_f <- i_f + 1
    spData_temp <- spLoad(paste(path,"spectres",f, sep="/"), voidSp, metaData[i_f, cell])
    spData_temp[, nra := spNoiseReduction(spData_temp, 5)]
    spOffset_temp <- spClearOffset(spData_temp)
    spData_temp <- spData_temp[1100:4970]
    allSp <- copy(spData_temp[,list(f,nra)])

    setnames(allSp, old="nra", new=paste("a",i_f,sep=""))

    freqColNames <- allSp[, as.character(f)]
    allSp <- as.data.table(t(allSp[,names(allSp)[-1], with=FALSE]))
    setnames(allSp, freqColNames)
    allData <- rbind(allData, cbind(metaData[i_f,], as.matrix(NIR<-as.matrix(allSp))))
    cat("+")
  }
  cat("]\n")

  cat("PLS : calcul des composantes principales\n")

  allData <- allData[, -c(1,2,6,7), with=F]

  PLS <- pls(as.matrix(allData[,conCO2, conC3H8]) ~ as.matrix(allData[, -c(1,2,3,4:5), with=F]), data =
allData, ncomp=10, validation="CV", segments = 10, segment.type=c("random"))
  summary(PLS)
  par(mfrow=c(1,2))
  plot(PLS, "validation", estimate="CV")

```

```

par(pty="s")
plot(PLS,"prediction",ncomp=4, xlab="measured concentrations (mol/l)", ylab="predicted
concentrations (mol/l)")
plot(PLS, "loading", comps=1:4, lty=c(1, 2, 4, 5), col=c(1, 2, 4, 5))
return(PLS)
}

```

8.6.2 Code principal : préparation des données pour la PLS, prédiction des concentrations

```

library(data.table)
library(ggplot2)
library(pls)

# DOCUMENT POUR ANALYSE COMPLETE
# SETTINGS
path <- "C:/Users/Yoga/Documents/Thèse/Données/R traitement PLS" # Fichier avec le Fonctions.R
et le dossier de données pour étalonnage "spectres"

# SOURCES (chargement des fonctions)
source(paste(path, "Fonctions.R", sep="/"))

# Charger la liste des documents contenant les données des spectres pour étalonnage
fNames <- dir(paste(path,"spectres",sep="/"))
# initialize data table
data <- data.table()
# récupération des conditions d'essai
for(f in fNames) {
  data <- rbind(data, getMetaData(f))
}
# Charger les spectres à vide
pathvoid <- "C:/Users/Yoga/Documents/Thèse/Données/R traitement PLS/Spectres cellules vides
background"
voidSp <- spLoadVoid(pathvoid)

# Calcul en méthode PLS

PLS3 <- spPLS(data[cell == "3"],voidSp)

summary(PLS3)
par(mfrow=c(1,2))
plot(PLS3, "validation", estimate="CV")
par(pty="s")
plot(PLS3,"prediction",ncomp=5, xlab="measured concentrations (mol/l)", ylab="predicted
concentrations (mol/l)", line=TRUE)
plot(PLS3, "loading", comps=2, lty=c(1, 2, 4, 5, 6), col=c(1, 2, 4, 5, 6))

```

```
plot(PLS3, "scores", comps=1:3, lty=c(1, 2, 4, 5, 6), col=c(1, 2, 4, 5, 6))
```

```
# ANALYSE D UN NOUVEAU SPECTRE
```

```
# Placer le fichier CSV dans le dossier "spectre à analyser"
```

```
PathNew <- "C:/Users/Yoga/Documents/Thèse/Données/R traitement PLS/Spectre à analyser"
```

```
fNew <- dir(PathNew)
```

```
metadata <- getMetaData(fNew)
```

```
NewSp <- spLoad(paste(PathNew, fNew, sep="/"), voidSp, metadata[1, cell])
```

```
plot(NewSp$f, NewSp$a, type="l", xlim=c(10000,4000), ylim=c(min(NewSp$a), max(NewSp$a)),  
col="blue",xlab="Wave number [cm-1]", ylab="Absorbance [-]")
```

```
# Réduction du bruit
```

```
NewSp[, nra := spNoiseReduction(NewSp, 5)]
```

```
# Retour ligne de base (offset)
```

```
spOffset_temp <- spClearOffset(NewSp)
```

```
# Sélection des longueurs d'onde pertinentes
```

```
NewSp <- NewSp[1100:4970]
```

```
plot(NewSp$f, NewSp$nra, type="l", xlim=c(10000,4000), ylim=c(-1, 5), col="blue",xlab="Wave  
number [cm-1]", ylab="Absorbance [-]")
```

```
allSp <- NewSp[,list(f,nra)]
```

```
setnames(allSp, old="nra", new=paste("a"))
```

```
freqColNames <- allSp[, as.character(f)]
```

```
allSp <- as.data.table(t(allSp[,names(allSp)[-1], with=FALSE]))
```

```
setnames(allSp, freqColNames)
```

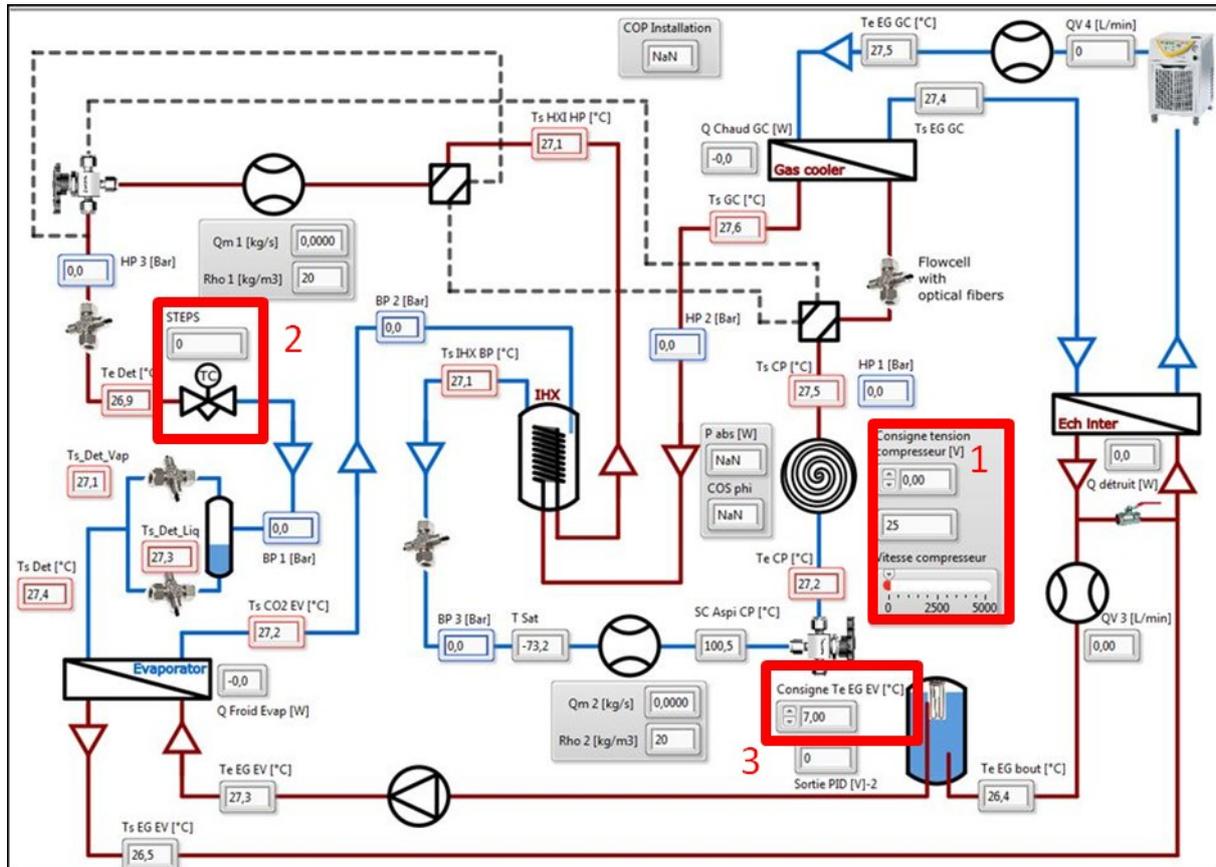
```
NewSp <- cbind(metadata, NIR <- as.matrix(allSp))
```

```
NewSp <- NewSp[, -c(1,2,3,4,5,6,7,8,9), with=F]
```

```
NewSp <- as.matrix(NewSp)
```

```
predict(PLS3, ncomp = 5, newdata = NewSp)
```

8.7 Annexe 7 : Utilisation du banc et procédure de démarrage



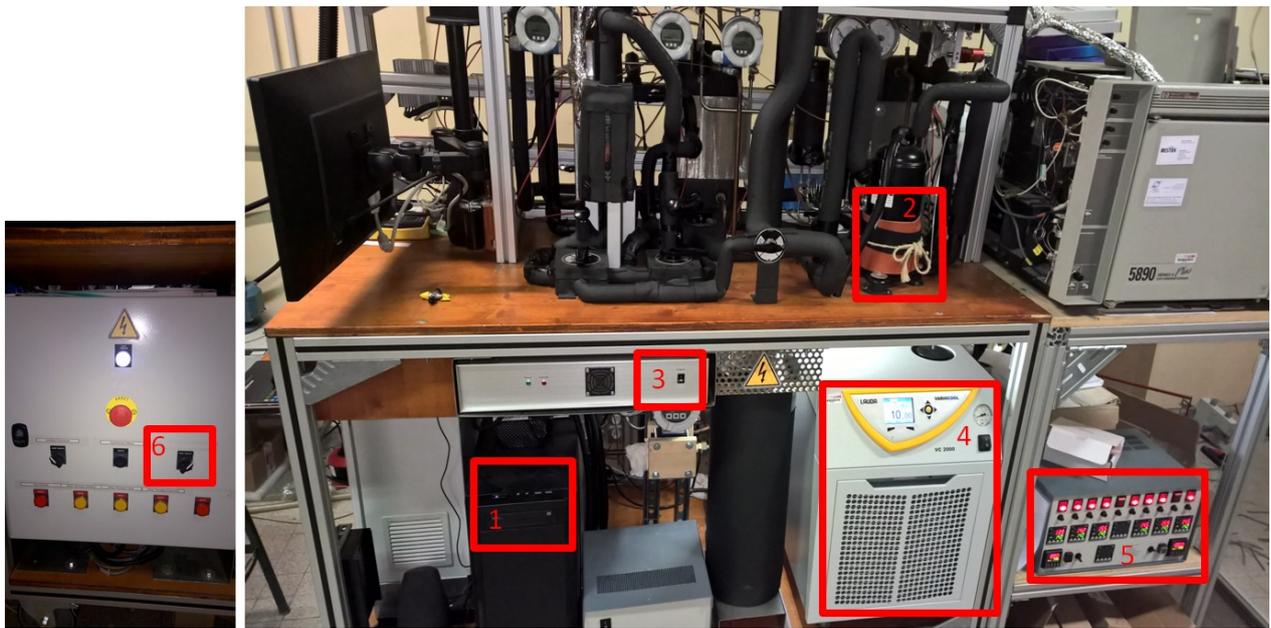
Interface LabView

La commande du banc se fait sur cette interface par les biais suivants :

1. Consigne en position du détendeur électronique
2. Consigne en tension de la vitesse du compresseur
3. Consigne en température de l'entrée d'eau à l'évaporateur

La température d'eau pour l'entrée de l'échangeur haute pression est fixée par la consigne du bain thermostaté, qui possède son électronique propre. Les débits d'eau sont réglés à la main, via des robinets.

Démarrage du banc :



- 1 : Allumer l'ordinateur et démarrer l'interface LabView.
- 2 : Préchauffer le compresseur à l'aide d'une ceinture chauffante, pour éviter les coups d'huile.
- 3 : Allumer le boîtier de commande du compresseur et le boîtier d'alimentation des capteurs.
- 4 : Allumer le bain LAUDA et choisir une consigne de température à l'entrée de l'échangeur haute pression.
- 5 : Si utilisation du chromatographe, allumer les éléments chauffants (Rolsis et lignes de transfert), et réactiver le chauffage du four et du détecteur (laisser l'injecteur toujours chaud pour éviter des fuites d'hélium). cf procédure chromatographe.
- 6 : Allumer la pompe pour la boucle d'eau glycolée.
- Initialisation du détendeur (position 0), automatique au démarrage de LabView. Avant de démarrer le compresseur, ouvrir le détendeur au pas 144. Le détendeur possède au total 480 pas d'ouverture. Attention à bien attendre que le détendeur ait atteint sa consigne avant de lui en donner une autre. En cas de mauvaise manipulation, éteindre le compresseur via une consigne de 0V.
- Démarrage du compresseur (ceinture chauffante débranchée) avec une consigne de 2.5 V minimum afin d'assurer l'entraînement de l'huile nécessaire à la lubrification du scroll.
- Après une première phase de stabilisation des températures et pressions de la PAC, la haute pression est ajustée via la position du détendeur, et la puissance thermique de la PAC est ajustée avec la vitesse de rotation du compresseur.
- Il faut veiller à ce que le fluide aspiré par le compresseur soit de la vapeur surchauffée. Pour du CO₂ pur, l'état de phase du fluide est aisément connu via les données de pression et de température. Pour les mélanges, une idée de la phase peut être déterminée via des calculs préliminaires sous REFPROP, et l'absence de phase liquide à l'aspiration peut être confirmée par l'acquisition d'un spectre d'absorption non bruité avec une ligne de base à environ 0.5 d'absorbance, au niveau de la cellule optique (n°6) de l'aspiration.

Boucles auxiliaires :

Une boucle d'eau fixe les conditions de fonctionnement de l'échangeur haute pression de la PAC.

Une boucle d'eau glycolée (33%) fixe les conditions de fonctionnement de l'évaporateur.

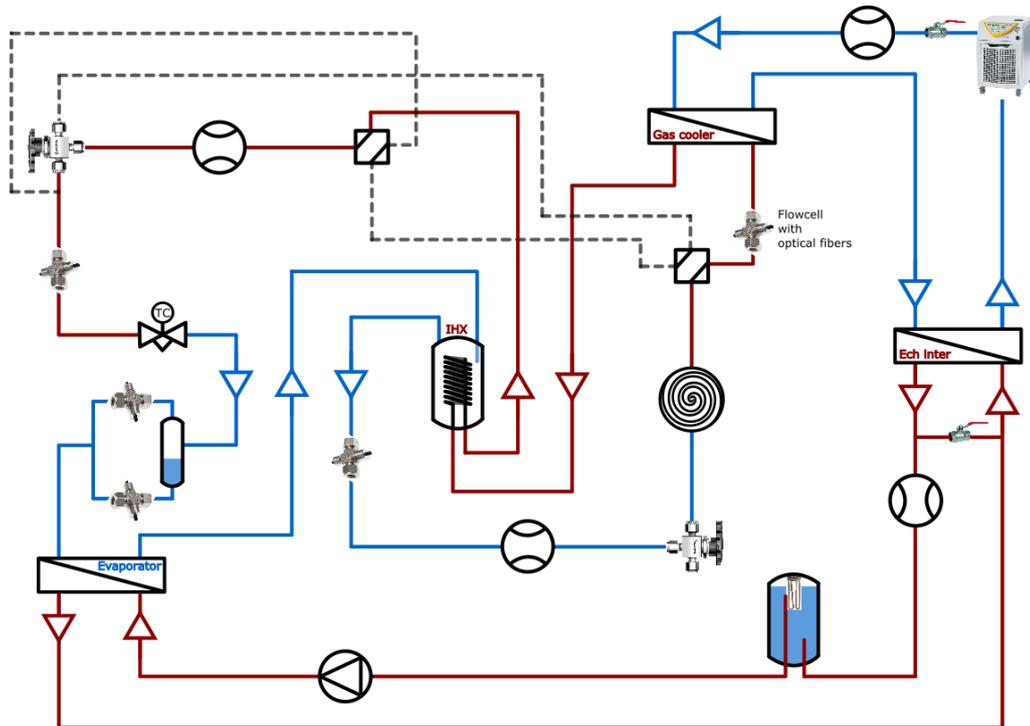


Figure: Schéma PAC et boucles auxiliaires

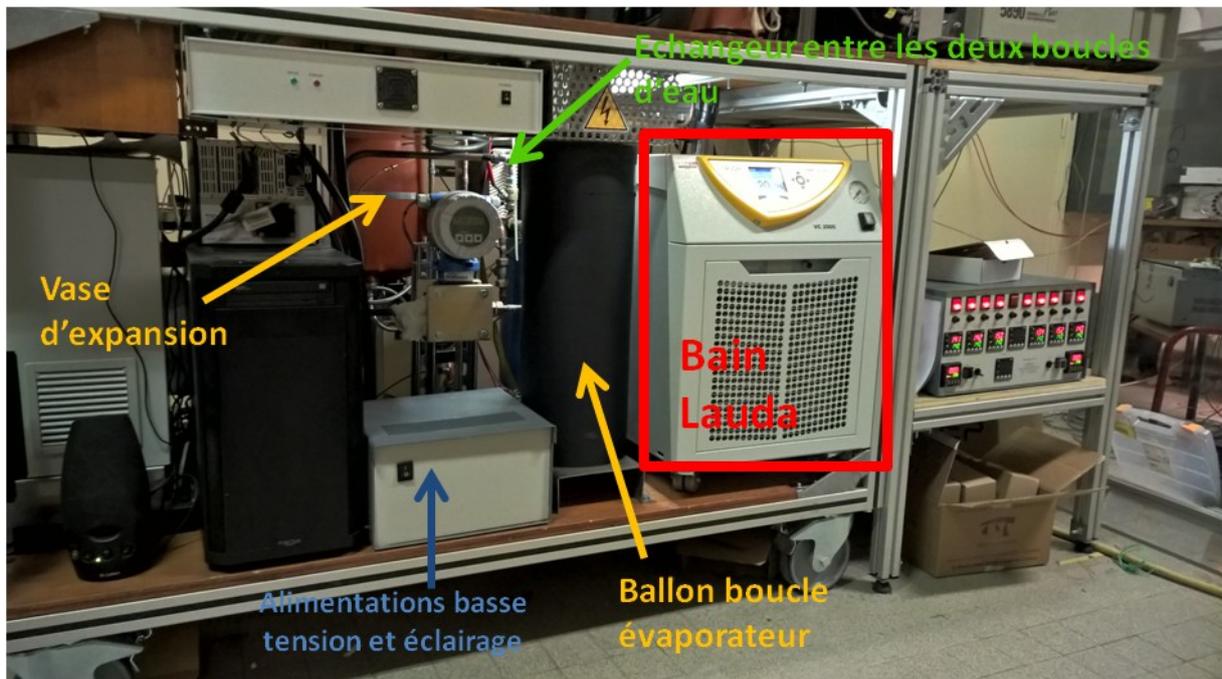


Figure: Boucles auxiliaires

L'échangeur entre des deux boucles d'eau sert à éliminer une partie de la chaleur produite à l'échangeur HP (boucle chaude), via l'eau glycolée refroidie à l'évaporateur (boucle froide). La puissance échangée peut être modifiée en agissant sur le côté boucle froide, via un by-pass et un robinet, visibles sur la figure ci-dessous.

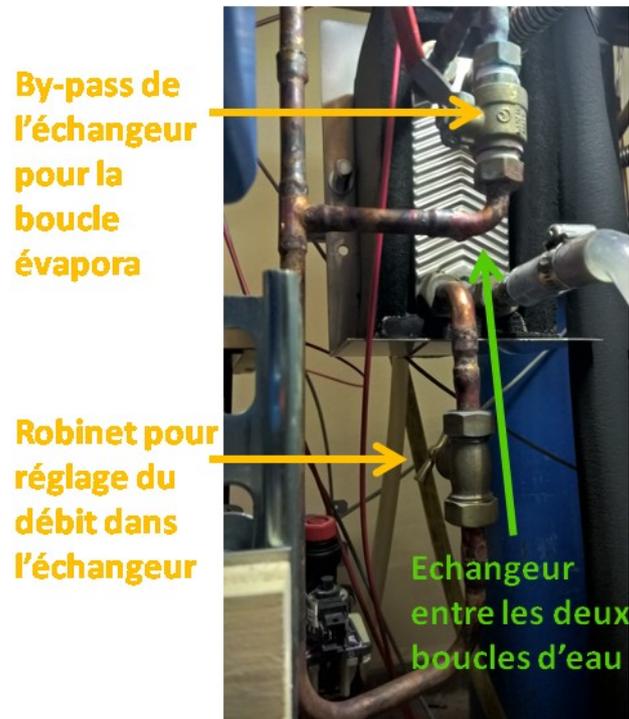


Figure: Echangeur entre les deux boucles auxiliaires

La boucle chaude est ensuite refroidie par le bain LAUDA (puissance froide max de 2kW). Le débit d'eau de la boucle chaude peut être changé par un jeu de deux vannes situées à l'arrière du bain LAUDA.

Etude expérimentale de cycles de pompe à chaleur utilisant des mélanges à base de CO₂

Résumé

Cette étude consiste en l'expérimentation de mélanges de fluides frigorigènes à base de CO₂ dans les applications de pompes à chaleur domestiques. L'objectif est l'obtention de performances supérieures à celles d'une pompe à chaleur au CO₂ double-service (eau chaude sanitaire et chauffage). L'ajout d'autres composés au CO₂ déplace le point critique et, de façon plus générale, modifie les lignes d'équilibre de phases. On peut alors s'attendre à la réduction des pressions de fonctionnement et à une augmentation du rendement énergétique du cycle thermodynamique.

Une pompe à chaleur mono-étagée au CO₂ est utilisée comme référence et les conditions de température externes à la boucle thermodynamique sont invariantes. Deux scénarii sont considérés : La production d'eau chaude sanitaire (ECS), où l'eau est chauffée de 10 °C à 65 °C ; la production d'eau de chauffage (CH) où l'eau est chauffée de 30 °C à 35 °C. Dans les deux cas, l'eau glycolée en entrée de l'évaporateur est régulée à 7 °C pour simuler les conditions extérieures.

Afin de pouvoir analyser le comportement des cycles thermodynamiques avec mélanges, il est essentiel de connaître la composition du fluide frigorigène en circulation. Pour ce faire, nous avons mis au point une technique de mesure statistique et non-intrusive de la composition: Des cellules optiques installées sur les tubes de la boucle permettent de recueillir les spectres d'absorption du fluide en circulation, grâce à un spectromètre proche infrarouge à transformée de Fourier. Un étalonnage méticuleux est effectué via l'acquisition de nombreux spectres d'échantillons ayant des compositions connues. Un modèle statistique est alors créé pour lier les concentrations aux données spectrales. Les compositions peuvent ensuite être estimées à partir de nouveaux spectres, dont l'acquisition rapide permet l'analyse de la composition du fluide et offrira à terme une analyse en régime dynamique de la pompe à chaleur.

Des mélanges de CO₂ & propane, et CO₂ & R-1234yf ont été testés, montrant des potentiels d'amélioration des performances de la pompe à chaleur pour les applications de chauffage des locaux. Une analyse exergetique des principaux régimes de fonctionnement permet d'identifier les points d'amélioration possibles.

Mots clés : CO₂ – Propane – R-1234yf – Mélanges – Expérimental – Pompe à Chaleur – Composition – Chimométrie – Spectrométrie

Summary

The aim of this work is to experiment CO₂ based mixtures as working fluids for heat pump applications in buildings, in order to enhance their performances compared to pure CO₂ dual services heat pumps. Since adding other chemicals to CO₂ moves the critical point and generally equilibrium lines, it is expected that lower operating pressures as well as higher global efficiencies can be reached.

A simple stage pure CO₂ cycle is used as reference, with fixed external conditions. Two scenarios are considered: water is heated from 10 °C to 65 °C for Domestic Hot Water (DHW) scenario and from 30 °C to 35 °C for Central Heating (CH) scenario. In both cases, water at the evaporator inlet is set at 7 °C to account for such outdoor temperature conditions.

In order to understand the dynamic behaviour of thermodynamic cycles with mixtures, it is essential to measure the fluid circulating composition. To this end, we have developed a non intrusive method. Online optical flow cells allow the recording of infrared spectra by means of a Fourier Transform Infra Red spectrometer. A careful calibration is performed by measuring a statistically significant number of spectra for samples of known composition. Then, a statistical model is constructed to relate spectra to compositions. After calibration, compositions are obtained by recording the spectrum in few seconds, thus allowing for a future dynamic analysis.

Mixtures of CO₂ & propane and CO₂ & R-1234yf have been tested and have shown potential enhancement of performances of the heat pump for central heating applications. An exergetic analysis is conducted which allows an evaluation of possible improvements.

Keywords : CO₂ – Propane – R-1234yf – Mixtures – Experimental – Heat Pump – Composition – Chemometrics – Spectrometry