Francis Meunier
Daniel Colbourne

La Rpf

LES FLUIDES FRIGORIGÈNES

Composés halogénés et fluides naturels

DUNOD

Photographie de couverture : © Deyan Georgiev – Fotolia.com

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.
Le Code de la propriété intellectuelle du 1er juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.



Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).

© Dunod, 2014

5 rue Laromiguière, 75005 Paris
www.dunod.com

ISBN 978-2-10-071186-4

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).
Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Table des matières

Remerciements VIII

Avant-propos 1

Nomenclature et propriétés de quelques fluides frigorigènes 3

A

Généralités sur les fluides frigorigènes

Chapitre 1 : Contexte et enjeux 11

1.1 Des fluides naturels aux HFC : une longue histoire 11

1.2 Les fluides frigorigènes et l'environnement : le retournement de tendance 22

Chapitre 2 : Les contraintes environnementales et de sécurité 29

2.1 Les tendances dans la composition des HCFC et HFC 29

2.2 Les fluides frigorigènes et le trou dans la couche d'ozone 31

2.3 Les fluides frigorigènes et l'effet de serre : indicateurs d'évaluation 41

2.4 Réglementations, taxation et normes 52

© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.

B

Panorama des filières frigorifiques

Chapitre 3 : Deux filières de fluides frigorigènes à faible PRG 75

3.1 Contexte : les mesures de réduction des émissions de CO_2 75
3.2 La filière des HFC insaturés 77
3.3 La filière des fluides naturels 78
3.4 Des enjeux importants 80

Chapitre 4 : Les composés fluorés à PRG modéré ou faible 83

4.1 Introduction 83
4.2 Les HFC saturés 86
4.3 Les HFC insaturés 96
4.4 Les HCFC insaturés 111
4.5 Les mélanges à base de HFC, HFC insaturés et/ou HCFC insaturés 113
4.6 Conclusion sur les composés fluorés à PRG modéré ou faible 116

Chapitre 5 : Les fluides frigorigènes naturels inorganiques 119

5.1 L'ammoniac (R-717) 119
5.2 Le dioxyde de carbone, CO_2 (R-744) 142
5.3 L'eau (R-718) 178

Chapitre 6 : Les fluides frigorigènes naturels organiques 187

6.1 Introduction 187
6.2 Domaines d'application pour les hydrocarbures 194
6.3 Aspects thermodynamiques 202
6.4 Comparaisons de performances 214
6.5 Réduction de la charge de fluide frigorigène 220
6.6 Les hydrocarbures et la sécurité 230

6.7 Conversion aux hydrocarbures d'unités utilisant des HFC ou des HCFC (*retrofitting*) 249
6.8 Compétences et formation pour les hydrocarbures 251
6.9 Autres fluides organiques éligibles comme fluides frigorigènes 253
6.10 Conclusion sur les fluides frigorigènes naturels organiques 254

C

Recommandations

Chapitre 7 : Conclusion et recommandations 257
7.1 Quels fluides à PRG modéré ou faible sont éligibles pour quelle application et quel système ? 258
7.2 Les enjeux 263

Annexes

Annexe A : Liste de normes européennes à prendre en considération lors de l'utilisation de fluides frigorigènes inflammables 269

Annexe B : La Directive des équipements sous pression (DESP) 273

Index 277

© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.

Remerciements

Pour la rédaction de cet ouvrage, les auteurs ont bénéficié de l'accès à des documents de très grande qualité de GIZ, notamment sur les hydrocarbures, qui leur ont été très utiles.

Francis Meunier tient à remercier Paul Rivet pour son aide précieuse (fourniture d'informations et de documents) sur le CO_2 et l'ammoniac. Par ailleurs, il a profité de discussions très riches sur les enjeux internationaux avec Didier Coulomb, directeur de l'IIF et avec Gérald Cavalier, président de l'AFF, sur le contexte national.

Avant-propos

Les systèmes de production du froid et de pompes à chaleur étant hermétiques, l'utilisateur de ces produits ne fait généralement pas attention au fluide frigorigène qu'ils contiennent, et ce, d'autant plus que leur appellation (R-134a, R-1234yf, etc.) est pour le moins étrange pour le commun des mortels.

Mais, bien que réputés hermétiques, ces systèmes fuient légèrement et les fluides frigorigènes qu'ils contiennent ont des impacts sur l'environnement. Du coup, ils deviennent l'objet d'une attention particulière et suscitent l'intérêt des médias comme ce fut le cas avec le trou dans la couche d'ozone ou aujourd'hui avec l'effet de serre. La presse n'hésite pas à les qualifier de « super gaz à effet de serre »[1]. La polémique entre Daimler et la Commission européenne, engagée en 2013, sur l'utilisation du nouveau fluide frigorigène, le R-1234yf, est loin d'être terminée à la rédaction de cet ouvrage et fait également la une de la presse[2].

À l'avenir, l'usage des fluides frigorigènes les plus utilisés va devoir être réduit de plus de 3/4 (de 79 % exactement) d'ici 2030 en Europe (d'après la nouvelle directive dite F-gaz).

Une page se tourne et l'on doit passer à d'autres fluides frigorigènes. Mais lesquels ? Là est toute la question.

Deux filières avec deux modèles professionnels et économiques existent et s'opposent. La première filière est fondée sur des fluides synthétiques à forte valeur ajoutée (donc chers) et la seconde repose sur des fluides dits naturels à moins forte valeur ajoutée (donc moins chers).

Le choix d'une filière ou d'une autre aura des conséquences importantes pour les professionnels ainsi que pour l'utilisateur final.

C'est cet ensemble de problèmes qu'aborde cet ouvrage, allant depuis le contexte et les impacts jusqu'aux enjeux économiques, d'organisation professionnelle, de sécurité et d'environnement, en passant par une description technique détaillée

1. *Le Monde* du 11 septembre 2013.
2. *Le Figaro* du 26/07/2013 : « Mercedes : Le ton montre entre la France et l'Allemagne » ; *Challenge, Auto* du 24/01/2014 « La clim jette un froid entre l'Allemagne et l'UE ».

© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.

et illustrée des techniques mises en jeu pour recourir à l'une ou l'autre de ces deux filières.

Le public visé est bien sûr celui des professionnels pour qui la question du choix du meilleur fluide est cruciale, mais également celui des étudiants du froid et du génie climatique ainsi que des décideurs et des législateurs, sans oublier le simple utilisateur final qui veut comprendre pourquoi il faut choisir ou, au contraire, rejeter tel ou tel fluide frigorigène.

Nomenclature et propriétés de quelques fluides frigorigènes

La nomenclature des fluides frigorigènes est donnée par la norme ANSI/ASHRAE 34.

Cette classification permet de classer de façon claire et univoque la totalité des fluides frigorigènes.

Le code d'identification comprend un préfixe constitué de lettres et un suffixe constitué de chiffres.

Les préfixes

Un fluide frigorigène est caractérisé par un préfixe R (pour le R du mot anglais *refrigerant*) suivi de plusieurs chiffres (WXYZ) : R-WXYZ.

On utilise parfois un préfixe matérialisant la nature du fluide comme : CFC, HCFC, HFC ou HC pour hydrocarbure.

Les suffixes

Les suffixes qui suivent le préfixe sont définis comme suit suivant la nature du fluide.

Les hydrocarbures et les halogénés saturés

- le premier en partant de la droite (chiffre des unités), Z, indique le nombre d'atomes de fluor. L'absence d'atomes de fluor conduit à zéro (cas des hydrocarbures, par exemple le propane : R-290) ;
- le second chiffre en partant de la droite (chiffre des dizaines), Y, indique le nombre d'atomes d'hydrogène (H) plus 1. En l'absence d'hydrogène, on obtient Y = 1 (cas du R-12) ;

© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.

- le troisième chiffre en partant de la droite (chiffre des centaines), X, indique le nombre d'atomes de carbones (C) moins un. Lorsqu'il n'y a qu'un carbone, il est nul et n'est pas indiqué (cas des R-12, R-22, R-32, etc.) ;
- enfin le quatrième chiffre en partant de la droite (chiffre des milliers), W, indique le nombre de liaisons carbone-carbone insaturées. En l'absence de double liaison, il est égal à zéro et n'est pas indiqué. C'est le cas pour les HFC et les hydrocarbures saturés. En revanche, pour les HFC et les hydrocarbures insaturés dotés d'une double liaison, il est égal à 1 ;
- de plus, dans le cas d'isomères, l'adjonction d'un indice représenté par une lettre minuscule permet de distinguer les isomères suivant leur asymétrie.

Le R-0134a (1,1,2-Tétrafluorométhane, CF_3CH_2F)

0 : nombre de doubles liaisons

1 : nombre d'atomes de carbones moins 1

3 : nombre d'atomes d'hydrogène plus 1

4 : nombre d'atomes de fluor

a : asymétrie la moins importante des isomères existant

Pour les composés cycliques, la lettre C est utilisée. Exemple le RC-318 pour l'octafluorocyclobutane ou C_4F_8.

Pour les hydrocarbures le chiffre des unités est égal à zéro (absence de fluor), et la codification présentée précédemment vaut jusqu'à ce que le chiffre des dizaines soit inférieur à 10, c'est-à-dire jusqu'au propane pour les hydrocarbures saturés. Ainsi, on a R-50 pour le méthane (CH_4), R-170 pour l'éthane (C_2H_6) et R-290 pour le propane (C_3H_8). En revanche, à partir du butane, la série des R-600 a été créée (voir ci-dessous).

Les hydrocarbures et les halogénés insaturés

Le premier hydrocarbure insaturé est l'éthylène (R-1150, $CH_2=CH_2$) dont la température d'ébullition est de – 103,8 °C et la température critique est de seulement 9,2 °C. Ces niveaux de température n'en font pas un fluide frigorigène attractif pour les applications de froid commercial et encore moins de climatisation. Cela n'a pas été l'hydrocarbure insaturé sur lequel les chimistes se sont orientés pour développer des HFC insaturés pour le froid.

C'est le second hydrocarbure insaturé, le propylène[1] (R-1270, $CH_3CH=CH_2$) dont la température d'ébullition est de – 47,6 °C et la température critique de 91,1 °C qui a servi de base pour le développement des HFC insaturés. Le R-1270 est lui-même utilisé comme fluide frigorigène (voir chapitre 6).

À partir du propylène, une famille de HFC insaturés (également appelés HFO car ce sont des oléfines[2]) a donc été développée, les R-1234. Le passage du R-1270 au R-1234 est décrit en détail dans le chapitre 4 et, ici, nous nous contenterons de décrire la codification pour ces fluides insaturés.

Le passage d'un hydrocarbure insaturé à un HFC insaturé se fait par substitution d'atomes de fluor à des atomes d'hydrogène et de cette façon, on obtient des HFC insaturés. Mais le propylène comptant 6 atomes d'hydrogène, la substitution de 4 atomes de fluor à 4 atomes d'hydrogène sur 6 donne naissance à plusieurs isomères. Afin de repérer les isomères les uns des autres, deux lettres sont utilisées en indice. Pour les molécules à base de propène à 3 carbones :

- le premier indice est utilisé pour caractériser la substitution sur l'atome de carbone central (voir figure 4.8) :
  - –Cl : x ;
  - –F : y ;
  - –H : z ;
- le second indice désigne la substitution sur le carbone terminal de la liaison méthyle :
  - =CCl2 : a ;
  - =CClF : b ;
  - =CF2 : c ;
  - =CHCl : d ;
  - =CHF : e ;
  - =CH2 : f .

La présence d'indices x et/ou a, b, d signifie qu'il s'agit d'un HCFC insaturé à cause de la présence de chlore.

À titre d'exemple, nous allons expliciter la codification pour le R-1270 et le R-1234yf (pour plus de détails sur les formules développées de ces deux corps, voir chapitre 4).

1. Également appelé le propène.
2. Le terme générique pour les hydrocarbures insaturés est les « alcènes » mais dans le passé on disait les « oléfines ».

© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.

Le R-1270 ($CH_3CH=CH_2$)

1 : une double liaison

2 : 3 atomes de carbone

7 : 6 atomes d'hydrogène

0 : pas de fluor

Le R-1234yf ($CH_2=CFCF_3$ ou $C_3H_2F_4$)

1 : une double liaison

2 : 3 atomes de carbone

3 : 2 atomes d'hydrogène

4 : 4 atomes de fluor

y : un atome de fluor substitué sur l'atome de carbone central

f : le groupement CH_2 est conservé sans substitution

Par ailleurs, pour le R-1234ze qui possède un groupement CHF, il existe deux configurations suivant la position de l'atome d'hydrogène : une configuration cis, notée Z et une configuration trans, notée E. Ainsi, on a par exemple le R-1234ze(E).

Mélanges azéotropiques (série des 500) et zéotropiques (série des 400)

Les mélanges sont définis par des numéros d'identification et la proportion en masse des fluides frigorigènes auxquels ils correspondent : les fluides frigorigènes doivent être désignés dans l'ordre croissant de leur température d'ébullition.

Les mélanges zéotropiques se voient attribuer un numéro d'identification de la série 400. Ce numéro renvoie aux composants qui constituent le mélange indépendamment de leur composition. La lettre majuscule qui suit les chiffres caractérise les différentes compositions de fluides purs pour les mélanges contenant les mêmes composants.

Ainsi le R-410 est un mélange binaire de R-32 et de R-125 (R-32/R-125). Il existe le R-410A (50/50) et le R-410B (45/55).

Les mélanges azéotropiques se voient attribuer un numéro d'identification de la série 500.

Ainsi le R-507 est un mélange de R-125 et de R-143a et la composition massique du R-507A est de (50/50).

Composés organiques non classés dans les hydrocarbures précédents (série des 600)

Jusqu'au propane, les hydrocarbures saturés suivent la codification des hydrocarbures et des fluides halogénés. Mais à partir du butane, ils se retrouvent dans la série des 600.

C'est ainsi que l'on trouve des composés purement hydrogénés : le butane, R-600 ; l'isobutane, R-600a ; le pentane, R-601 ; l'isopentane, R-601a ; le néopentane, R-601b ; etc.

Mais on trouve également des composés oxygénés comme l'éthyl éther, R-610 ; ou des composés azotés comme la méthylamine, R-630 ; l'éthylamine, R-631.

Composés non organiques (série des 700)

Enfin, les composés non organiques sont dans la série des 700. Le numéro d'identification est formé en ajoutant la masse molaire relative du composant à la valeur 700.

Parmi ceux qui sont étudiés dans le chapitre 5, on a donc : l'ammoniac, R-717 ; le dioxyde de carbone, R-744 ; l'eau, R-718 ; mais on a également l'hydrogène, R-702 ; l'hélium, R-704 ; l'azote, R-728 ; etc.

Quelques propriétés de certains fluides frigorigènes

Parmi les propriétés des principaux fluides frigorigènes mentionnés dans cet ouvrage, nous avons retenu le nom, la catégorie et la formule chimique puis un certain nombre de propriétés physiques (masse molaire et les températures d'ébullition ainsi que critique). Ensuite, nous avons considéré les propriétés liées à l'inflammabilité et la valeur limite moyenne d'exposition (pour une moyenne de 8 h/jour) et enfin le groupe d'appartenance d'un point de vue de la sécurité et le PRG_{100}. Le tableau 2.8 donne les valeurs des PRG correspondant à d'autres sources que le GIEC AR4. Le PAO des HCFC sera présenté dans le tableau 1.5 et la limite pratique (LP) mentionnée dans le tableau 2.16.

Le tableau suivant donne les valeurs de quelques propriétés physiques et de sécurité des principaux fluides frigorigènes discutés dans cet ouvrage.

© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.

Fluide				Masse molaire	T_{eb} (1) °C	T_c (2) °C	LII (3) %	ΔH (4) MJ/kg	VME (5) ppm_v	Groupe	PRG_{100} (6)
R-22 (7)	HCFC	Chlorodifluorométhane	$CHClF_2$	86,47	– 40,8	96,1	aucune	2,2	1 000	A1	1 810
R-32	HFC	Difluorométhane	CH_2F_2	68,48	– 51,7	78,1	14,4	9,4	1 000	A2L	675
R-125	HFC	Pentafluoroéthane	CF_3CHF_2	120,02	– 48,1	66	aucune	– 1,5	1 000	A1	3500
R-134a	HFC	1,1,1,2-Tétrafluoroéthane	CF_3CH_2F	102,03	– 26,1	101,1	aucune	4,2	1 000	A1	1430
R-152a	HFC	1,1-Difluoroéthane	CHF_2CH_3	66,05	– 24	113,3	4,8	17,4	1 000	A2	124
R-404A	HFC	R125/143a/134a (44/52/4)	CF_3CHF_2+CF_3H_3 + CF_3CH_2F	97,6	– 46,2	72	aucune	– 6,6	1 000	A1	3 900
R-407C	HFC	R-32/125/134a (23/25/52)	CH_2F_2+ CF_3CHF_2 + CF_3CH_2F	86,2	– 43,6	86	aucune	– 4,9	1 000	A1	1 800
R-410A	HFC	R-32/125 (50/50)	CH_2F_2+ CF_3CHF_2	72,58	– 51,4	160,5	aucune	– 4,4	1 000	A1	2 100
R-1234yf	HFC_{ins}	2,3,3,3-tétrafluoroprop-1-ène	$C_3F_4H_2$	114,04	– 29,5	94,7	6,2	10,7	500	A2L	4
R-1234ze(E)	HFC_{ins}	tétrafluoropropène	$C_3F_4H_2$	114,04	– 19	109,4	7,6				6
R-717	Naturel	Ammoniac	NH_3	17,03	– 33,3	132,3	16,7	22,5	25	B2L	0
R-718	Naturel	Eau	H_2O	18,02	100	373,9	aucune			A1	0
R-744	Naturel	Dioxyde de carbone	CO_2	44,01		31	aucune		5 000	A1	1
R-1270	HC	Propylène	C_3H_6	42,08	– 47,6	91,1	2,7		500	A3	1,8
R-290	HC	Propane	C_3H_8	44,1	– 42,1	96,7	2,1	50,4	1 000	A3	3,3
R-600a	HC	Isobutane	C_4H_{10}	58,12	– 11,7	134,7	1,6	49,4	1 000	A3	4

Valeurs de quelques propriétés physiques et de sécurité des principaux fluides frigorigènes détaillés dans cet ouvrage

1. Température d'ébullition à pression atmosphérique
2. Température critique
3. Limite inférieure d'inflammabilité
4. Chaleur de combustion
5. Valeur limite moyenne d'exposition (moyenne de 8 h/jour)
6. Les valeurs des PRG_{100} des HFC et HCFC sont celles données par le GIEC AR4 (pour d'autres estimations, voir le tableau 2.8) ; celles des hydrocarbures sont des valeurs indirectes provenant de l'OMM ; celles des HFC insaturés (OMM)
7. Le R-22 est le seul fluide du tableau dont le PAO n'est pas nul, il vaut 0,055