



MESURES DES ENTHALPIES DE MÉLANGE CO₂ - R1234 yf, CONCEPT ET RÉSULTATS

Karine Ballerat-Busserolles

Yohann Coulier, Jean-Yves Coxam



Plan de la présentation

- > Introduction

- > Le calorimètre de mélange
 - Le calorimètre BT2.15 de Sétaram
 - Régulation de température - modifications
 - Cellule de mélange

- > Définitions
 - Mélange liquide liquide - Enthalpie d'excès
 - Mélange liquide-gaz : enthalpie de dissolution et solubilité

- > CO₂ - R1234yf
 - Calibration
 - Mesures à 25, 10 et -10 °C

- > Conclusions et perspectives

Introduction

« ... Chlorofluorocarbons (CFCs) and hydrochlorofluorocarbons (HCFCs) have a high ozone depletion potential (ODP) and hydrofluorocarbons (HFCs) are high global warming potential (GWP) refrigerants. Consequently, refrigeration and air-conditioning industries carry out extensive researches to find highly efficient alternative refrigerants with zero ODP and GWP lower than 150.

Carbon dioxide, a natural compound, was expected to replace conventional refrigerants owing to its environmental benefits: zero ODP, low GWP, no toxicity and no flammability. CO₂ has however severe drawbacks including significantly higher vapor pressure and lower thermodynamic cycle efficiency. Its use may thus require a total redesign of refrigeration units.

Recently, hydrofluoro-olefins (HFOs) especially R1234yf ... that have zero ODP, low GWP and extremely short atmospheric lifetime, have been proposed as next-generation refrigerants, ... »

Introduction

> Spécialités de l'ICCF-TIM jusqu'à présent:

> Thermodynamique expérimentale

- Enthalpies
- Capacités calorifiques
- Densités - Volumes
- Equilibres de phases (LLE, SLE, VLE)

> Aux conditions super-ambiantes

- Jusqu'à 350°C
- Jusqu'à 400 bar

> CO₂ dans les Solutions aqueuses (amines, sels, ...),
liquides ioniques, eutectiques profonds ...



Introduction

> Spécialités de l'ICCF-TIM :

> Thermodynamique expérimentale

- Enthalpies
- Capacités calorifiques
- Densités - Volumes
- Equilibres de phases (LLE, SLE, VLE)

> Aux conditions super-ambiantes

- Jusqu'à 400 bar
- Jusqu'à 400 °C

Vers les conditions sub-ambiantes

> CO₂ dans de nouveaux mélanges, pour de nouvelles applications



Introduction

> Spécialités de l'ICCF-TIM :

> Thermodynamique expérimentale

- Enthalpies
- Capacités calorifiques
- Densités - Volumes
- Equilibres de phases (SLE, VLE)



> Aux conditions super-ambiantes

- Jusqu'à 400 bar
- Jusqu'à 400 bar

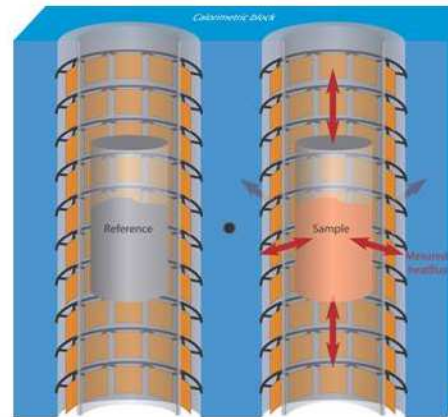
Vers les conditions sub-ambiantes

> CO₂ dans de nouveaux mélanges, pour de nouvelles applications

Le calorimètre de mélange

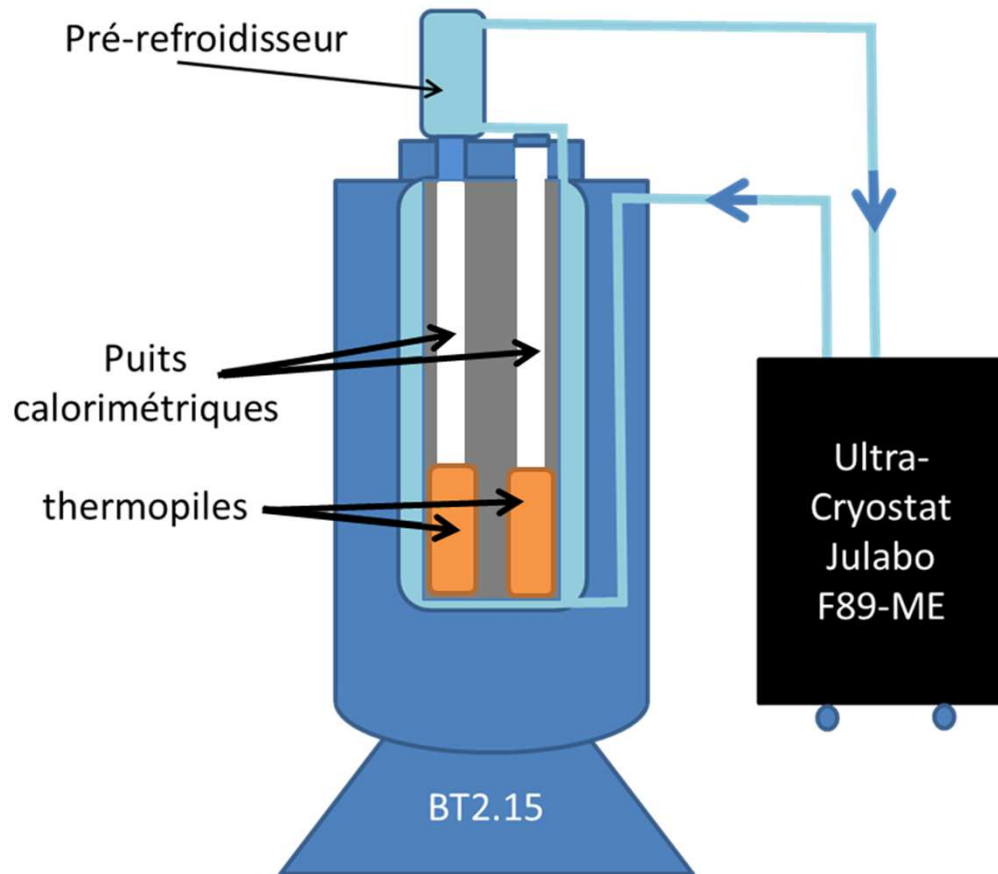
> Calorimètre BT2.15 (Setaram) :

- Calorimètre fluxmétrique différentiel
- Thermopile environnante
- Gamme de température : -190°C à 200°C
- Système de refroidissement : azote liquide



Le calorimètre de mélange

> Modifications du circuit de refroidissement:
circulation de liquide caloporteur



> Ultra-Cryostat, Julabo, F89-ME

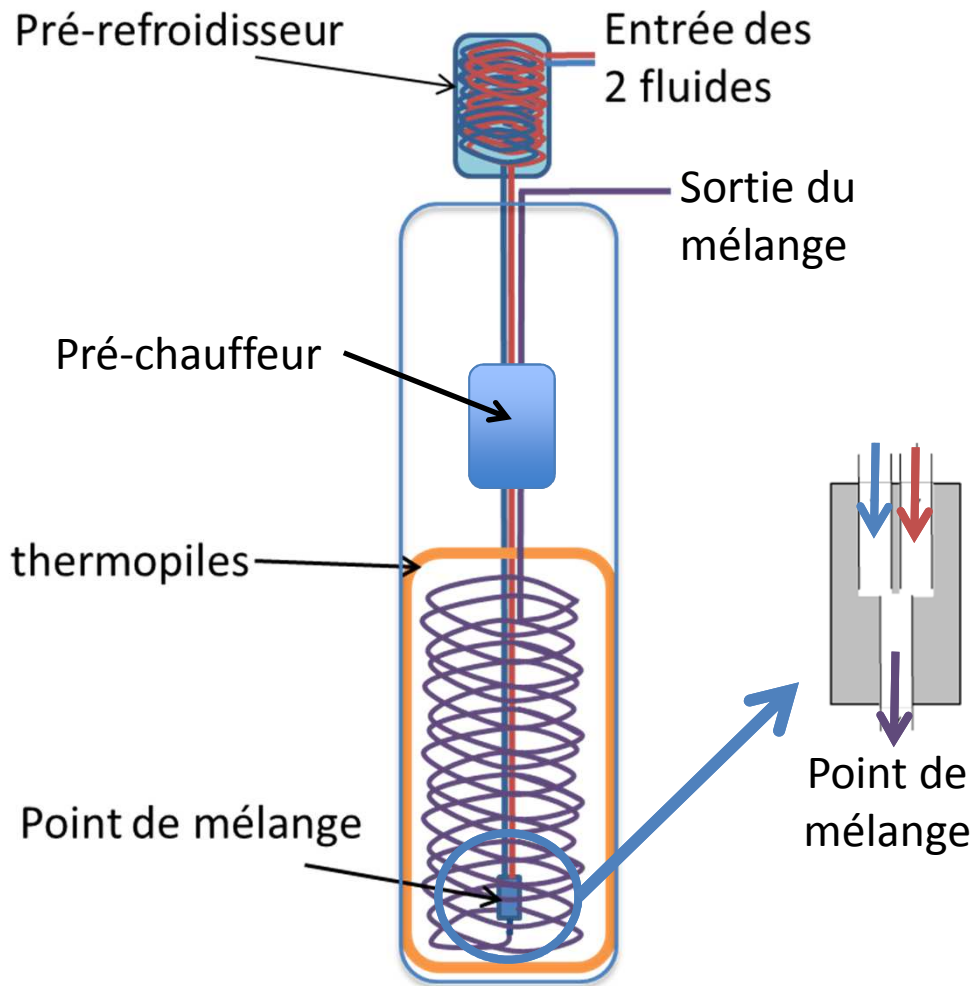
- de -90°C à 40°C
- Circulation liquide (mélange Eau-Glycol)

> Modifications du circuit de refroidissement du BT2.15

> Ajout d'un Refroidisseur sur les fluides d'entrée

Le calorimètre de mélange

> La cellule de mélange



> Les fluides d'entrée sont refroidis

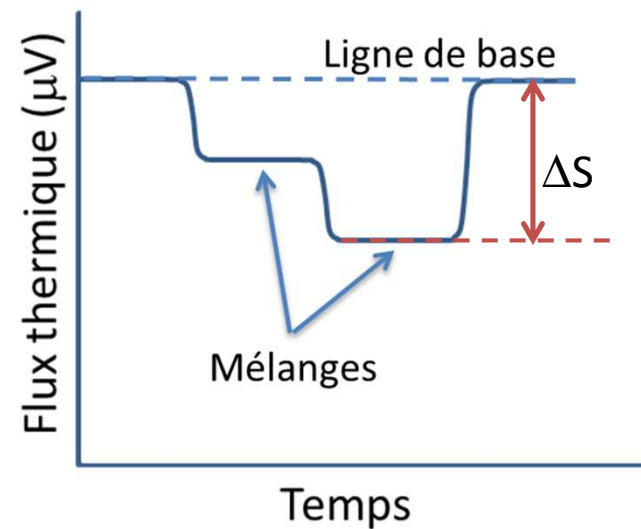
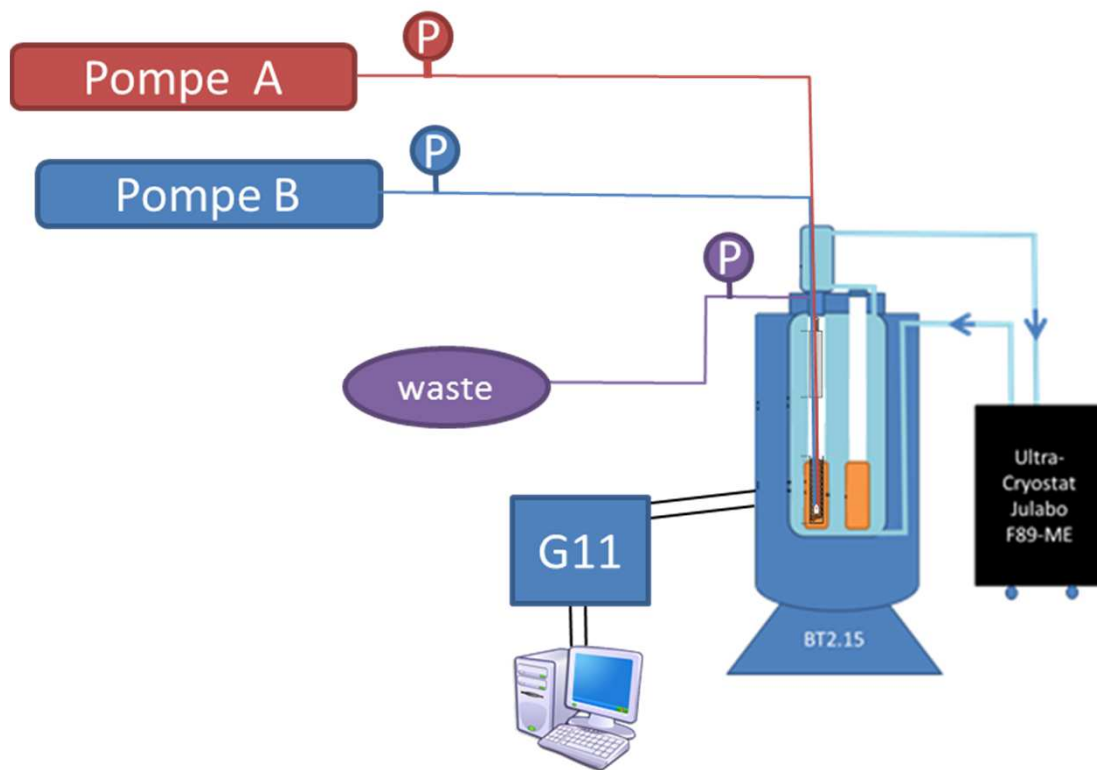
- $T_{\text{fluides}} = T_{\text{calo}} - 10^{\circ}\text{C}$

> Le préchauffeur ajuste T_{fluides} à T_{calo}

> Mélange réalisé dans un point de mélange (design laboratoire)

Le calorimètre de mélange

> La mesure calorimétrique



$$\Delta H (J.mol^{-1}) = \frac{\Delta S}{K.n}$$

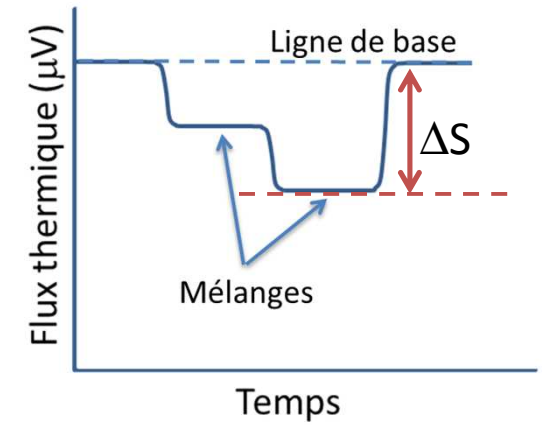
Enthalpies de mélange

> Définitions

$$\Delta H (J.mol^{-1}) = \frac{\Delta S}{K.n}$$

Mélange Liquide-Liquide

Mélange Gaz - liquide



Enthalpies de mélange

> Définitions

$$\Delta H (J.mol^{-1}) = \frac{\Delta S}{K.n}$$

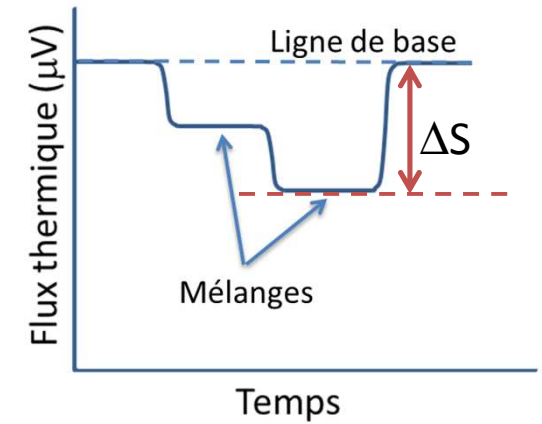
Mélange Liquide-Liquide

↓
Enthalpie d'excès

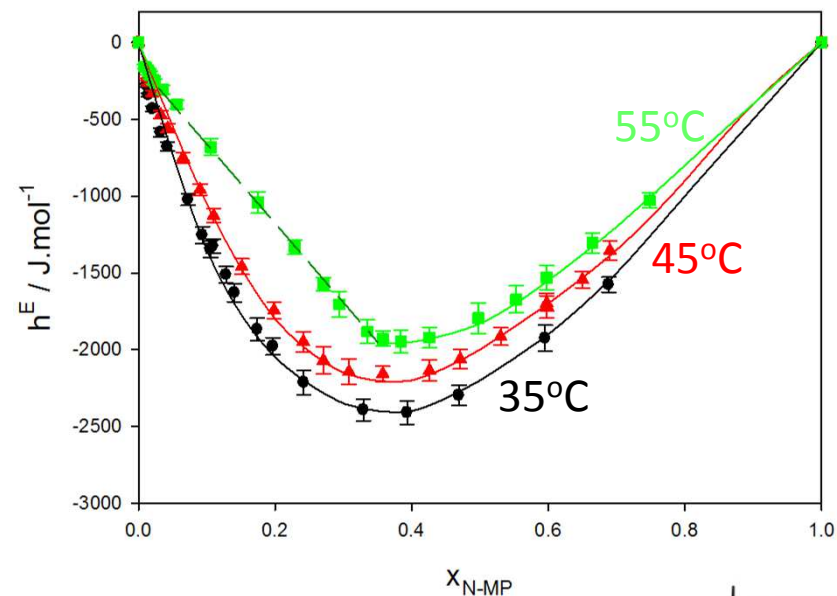
$$h^E = \Delta H (J.mol^{-1}) = \frac{\Delta S}{K.(n_1 + n_2)}$$

Propriété dérivée

- Enthalpie à dilution infinie
- Miscibilité liquide-liquide (diagrammes de phase)

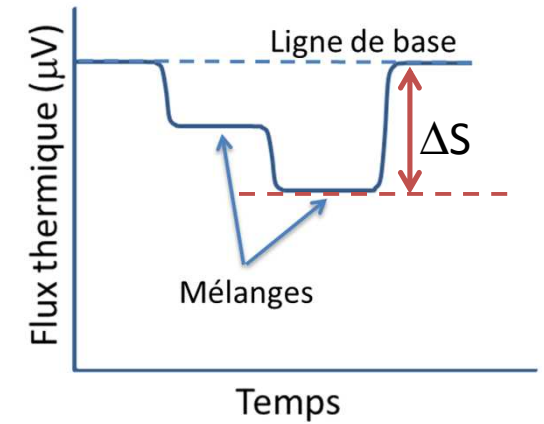


Exemple : eau + N-Méthylpipéridine



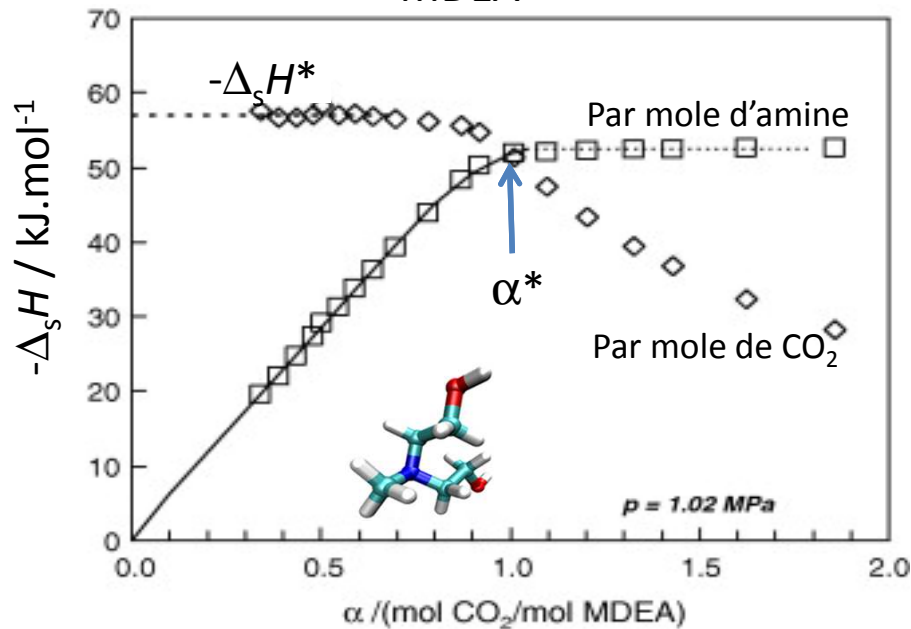
Enthalpies de mélange

> Définitions



$$\Delta H (J.mol^{-1}) = \frac{\Delta S}{K.n}$$

Exemple : CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA



Mélange Gaz - liquide

Enthalpie de dissolution

$$\Delta H (kJ.mol^{-1} de 1) = \frac{\Delta S}{K.n_1}$$

Propriété dérivée

Solubilité du gaz dans le liquide : α^*

α : moles de gaz par mole de liquide

Mesures CO₂ - R1234yf

> Calibration $\Delta H(J.mol^{-1}) = \frac{\Delta S}{K.n}$

> Choix du système de référence :

- Mesures de l'ambiante à super-T → Eau + Ethanol

« Excess enthalpies of (ethanol + water) at 323.15, 333.15, 348.15, and 373.15 K and from 0.4 to 15 MPa » ,

J. B. Ott, G. V. Cornett, C. E. Stouffer, B.F. Woodfield, C. Guanquan, J.J. Christensen, J. Chem. Thermodyn. 1986, 18, 867-875

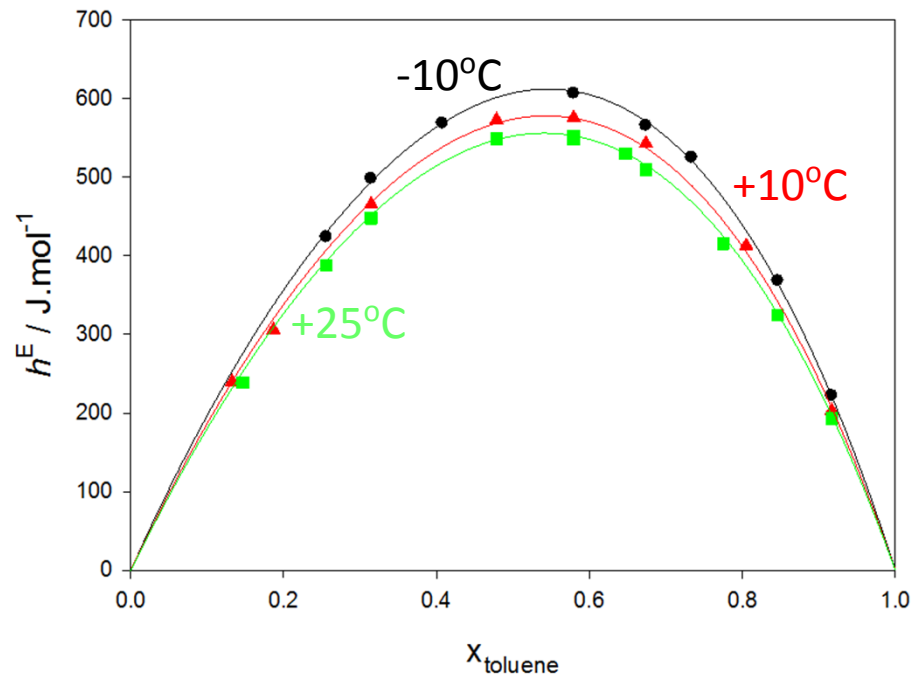
- Mesures en dessous de 0° C → Heptane + Toluene

« Temperature Dependence of Excess Thermodynamic Properties of n-Heptane-Toluene, Methylcyclohexane-Toluene, and n-Heptane-Methylcyclohexane Systems » ,

J. K. Holzhauser and W. T. Ziegler, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 79, No. 6, 1975

Mesures CO₂ - R1234yf

> Calibration



> Mesures à

- $T = -10, 10 \text{ et } 25^\circ \text{C}$
- $p = 0.5 \text{ MPa}$

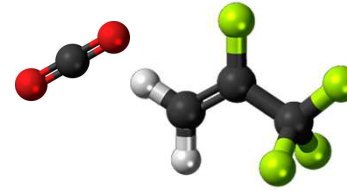
> Points : valeurs expérimentales

> Traits pleins : littérature

« Temperature Dependence of Excess Thermodynamic Properties of n-Heptane-Toluene, Methylcyclohexane-Toluene, and n-Heptane-Methylcyclohexane Systems »,

J. K. Holzhauser and W. T. Ziegler, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 79, No. 6, 1975

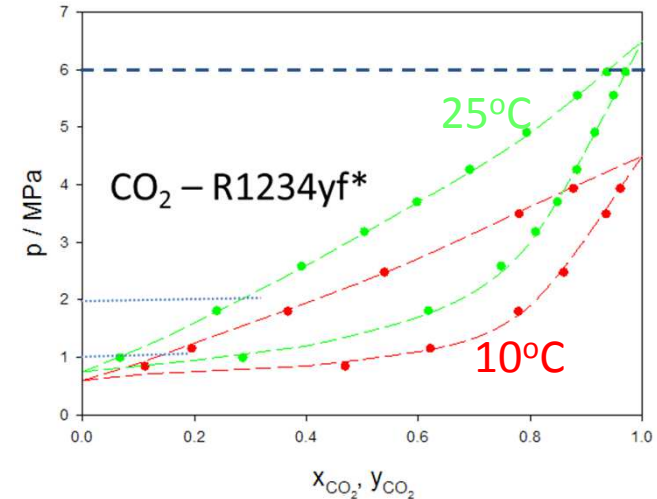
Mesures CO₂ - R1234yf



> Mélanges liquide - liquide

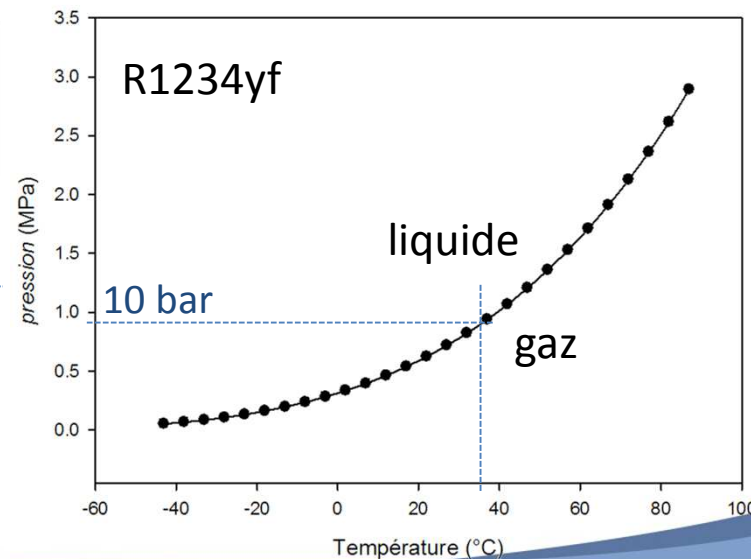
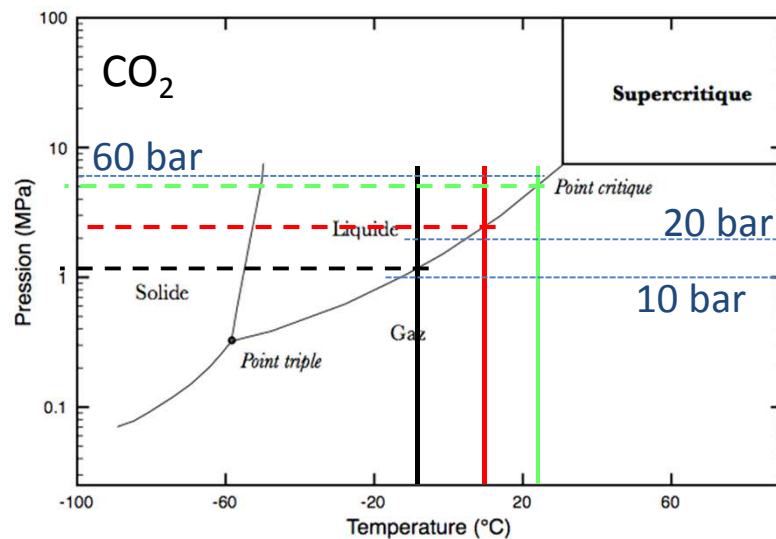
- Mesures à 60 bar et à 10 et -10°C ;
- Mesures à 72 bar à 25°C

*([Niramol Juntarachat](#) et al., International Journal of Refrigeration, 47, 2014, 141-152)

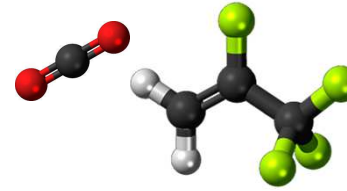


> Mélanges liquide - gaz

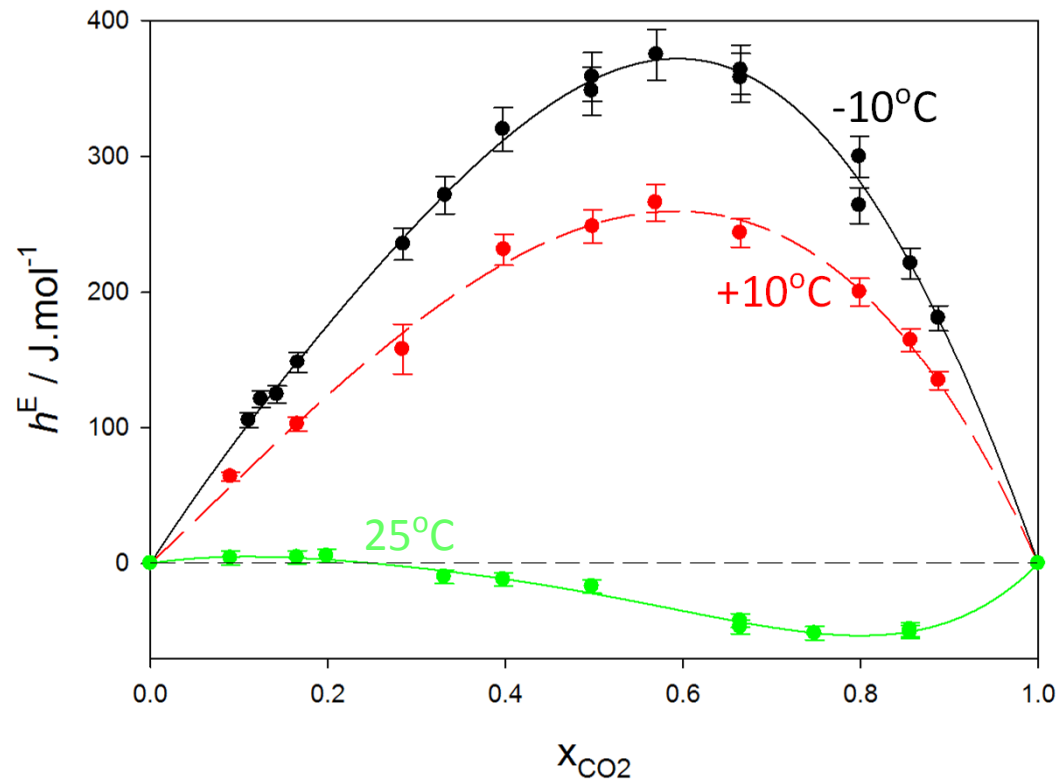
- Mesures à 10 et -10°C et à 10 et 20 bars.



Mesures CO₂ - R1234yf



> Mélanges liquide - liquide



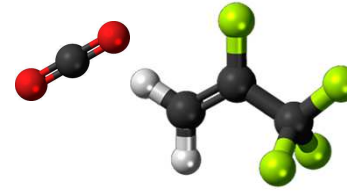
$$x_{CO_2} = \frac{mol_{CO_2}}{mol_{CO_2} + mol_{R1234yf}}$$

> Conditions expérimentales:

- T de 25 °C à -10 °C
- $p = 6$ MPa, à 10 et -10 °C
- $p = 7.2$ MPa, à 25 °C

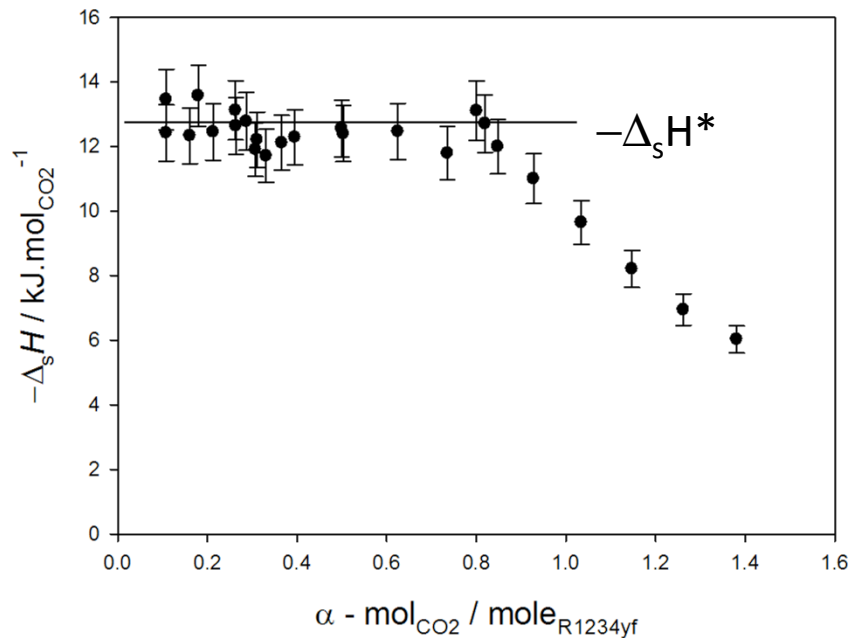
> h^E endothermique aux basses T , devient exo pour $T > 25$ °C

Mesures CO₂ - R1234yf



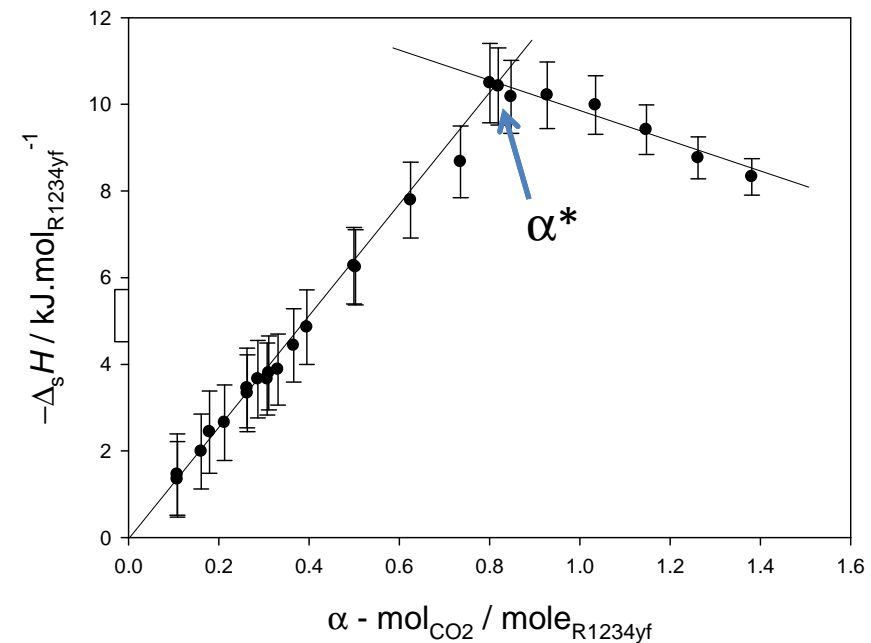
> Mélanges liquide - gaz

> T= 10.2 °C, p = 2 MPa



$-\Delta_s H^*$: enthalpie de dissolution du CO₂ dans le fluide frigogène

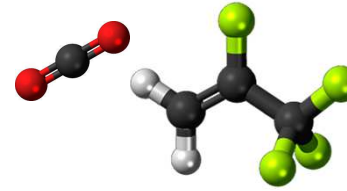
$$-\Delta_s H^* = 12.7 \pm 0.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



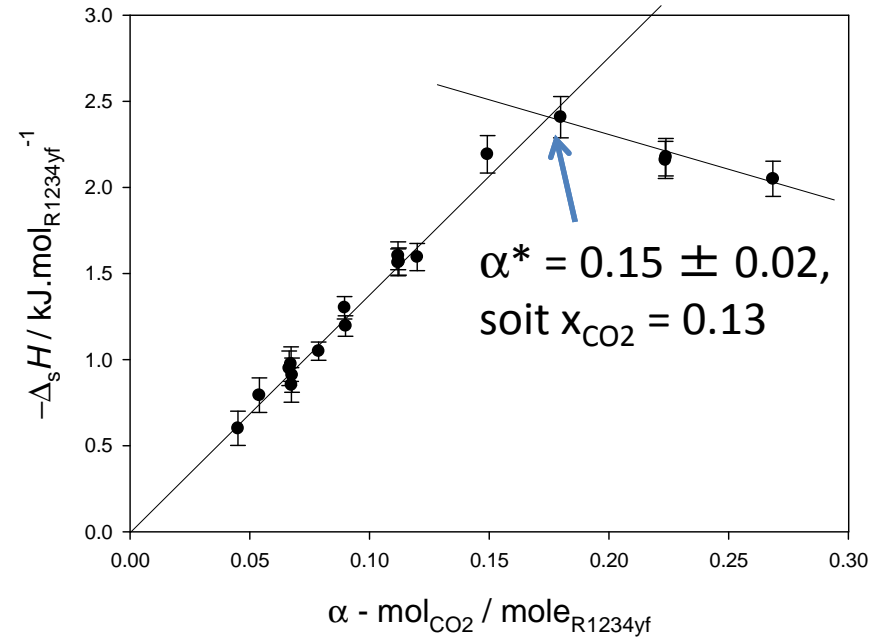
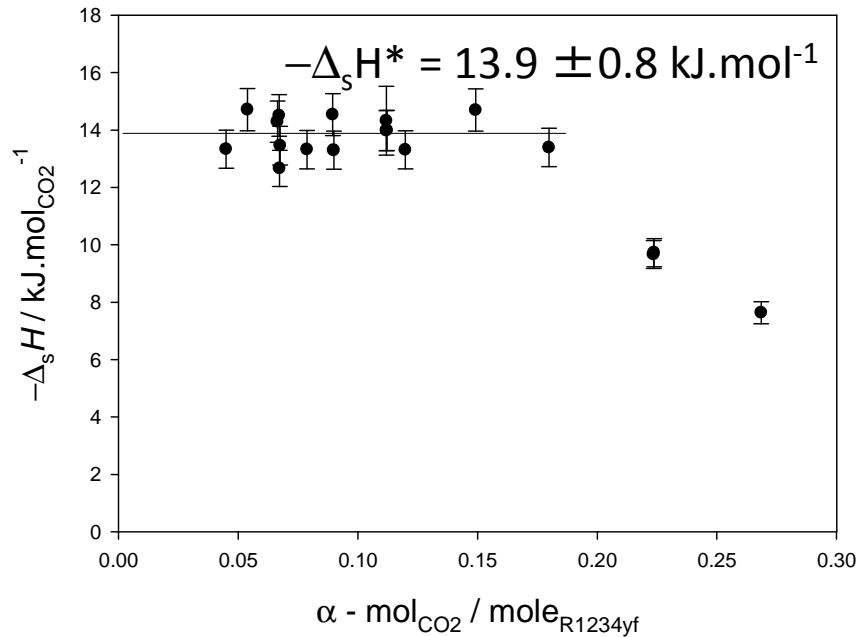
α^* : solubilité du CO₂ dans le fluide frigogène

$$\alpha^* = 0.81 \pm 0.05, \text{ soit } x_{\text{CO}_2} = 0.45$$

Mesures CO₂ - R1234yf



- > Mélanges liquide - gaz
- > T= 10.2 °C, p = 1 MPa



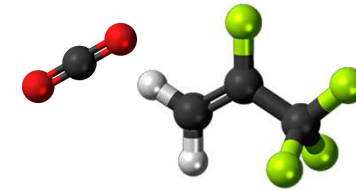
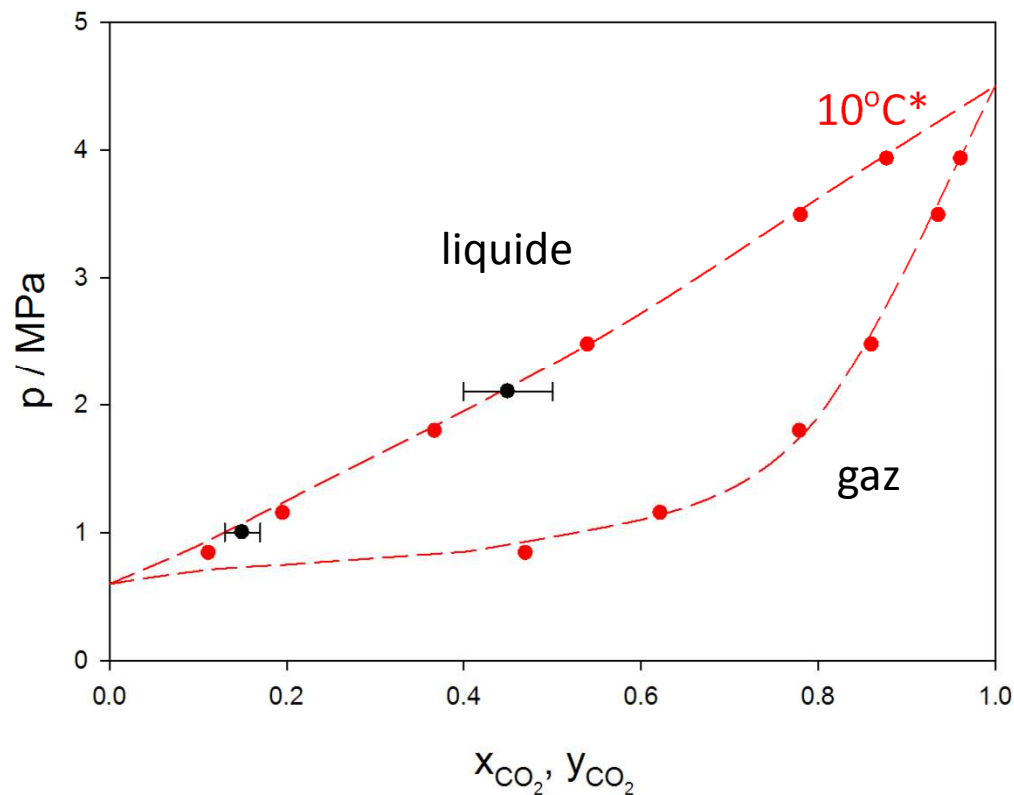
- > Mélanges liquide - gaz
- > T= -10.2 °C, p = 1 MPa

$-\Delta_s H^* = 13 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$



Comparaison des données avec la littérature

- > *Niramol Juntarachat et al., International Journal of Refrigeration, 47, 2014, 141-152



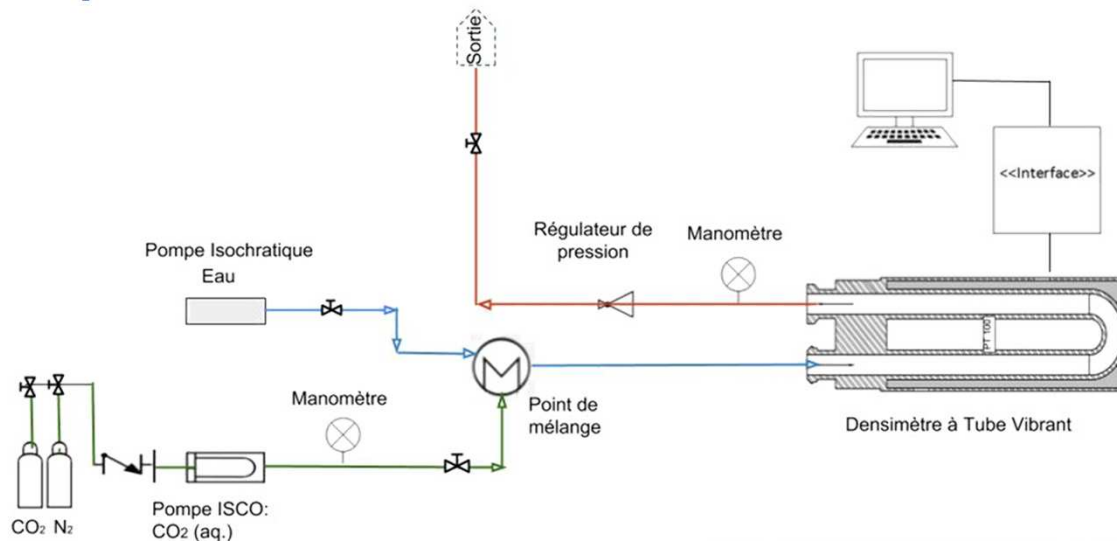
Nos valeurs de solubilité du CO_2
dans le R1234yf à 10 et 20 bar

Conclusions

- > Développement d'une méthode efficace pour la détermination des enthalpies de mélange sur une large gamme de températures sub-ambiantes
- > Mesures liquide-liquide : à comparer avec les méthodes numériques
- > Mesures liquide-gaz :
 - premières données enthalpiques sur ces systèmes
 - Solubilités en accord avec la littérature → méthode indirecte de détermination.

Perspectives

- > Elargissement de la gamme de mesures
- > Mesure des capacités calorifiques massiques des mélanges
- > Modification d'un densimètre tube vibrant pour déterminer les densités des mélanges liquides aux températures sub-ambiantes



Pour aller plus loin...

> Congrès CETCCUS : Cutting-Edge Technology for CO₂ Capture Utilization and Storage

24-27 Septembre 2017, Novotel Hôtel et Centre de Conférences, Clermont-Ferrand



> Journées SFGP-GT Thermodynamique / GdR
Thermodynamique : Les équilibres entre phases
7-8 décembre 2017, Université Clermont-Auvergne, Clermont-Ferrand