

La sorption thermochimique : une solution pour le transport sous température contrôlée

Abbes Kacimi, directeur expertise chaîne du froid, Sofrigam, 92565 Rueil Malmaison, France.

Francis Kindbeiter, directeur R&D, Coldway Technologies, 66380 Pia, France.

Driss Stitou, ingénieur de recherche HDR, responsable équipe de recherche TES au Laboratoire Cnrs-Promes, 66100 Perpignan, France.

Les conteneurs isothermes équipés d'un système de la production du froid basé sur la sorption solide-gaz offrent une solution pour le transport sous température contrôlée. Cette solution régulée et autonome combine les avantages de la solution statique (caisse isotherme) et de la solution dynamique (groupe frigorifique).

Résumé

Le stockage thermochimique basé sur un procédé à sorption chimique solide-gaz est utilisé dans les conteneurs isothermes de transport sous température contrôlée. Le principe repose sur le couplage, via une phase gazeuse, d'un changement d'état liquide/gaz d'un fluide naturel (l'ammoniac) et d'une réaction réversible entre ce dernier et un solide réactif. Il permet ainsi une production différée et régulée de froid offrant une autonomie au conteneur (roll) pendant le transport. Cet article présente la qualification d'un tel conteneur frigorifique à température contrôlée permettant de transporter les produits entre 0 °C et +4 °C. En fonction du profil de température extérieure, l'autonomie du conteneur peut varier de 16 à 72 heures.

Mots clés : stockage thermochimique, sorption solide-gaz, ammoniac, conteneur isotherme, chaîne du froid, température contrôlée.

Abstract

Thermochemical storage based on the solid-gas sorption process is used in a temperature-controlled transport container. The principle is based on the coupling of a liquid-to-gas phase change of a natural fluid (ammonia) and a reversible reaction between this gas and a reactive solid. It enables a controlled refrigeration effect to be achieved, offering a stand-alone solution (container) for transport maintaining cold chain requirements. This article presents the qualification of such a temperature-controlled container for transport of products at temperatures between 0°C and +4°C. Depending on the outdoor temperature profile, the stand-alone container maintains products in the required range from 16 to 72 hours.

Keywords: thermochemical storage, solid-gas sorption, ammonia, stand-alone container, cold chain, temperature-controlled.

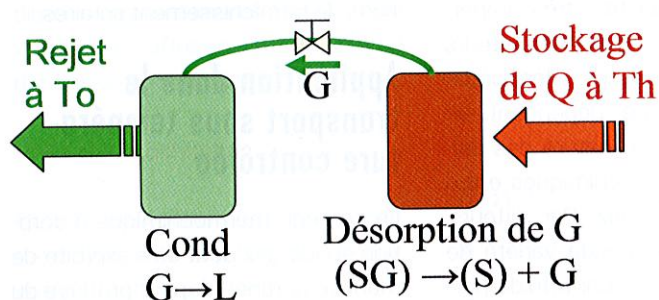
Introduction

L'énergie thermique est utilisée dans tous les secteurs de la vie économique et représente la plus grande part de la consommation finale de l'énergie. Le stockage thermique permet de pallier le décalage temporel entre la demande énergétique

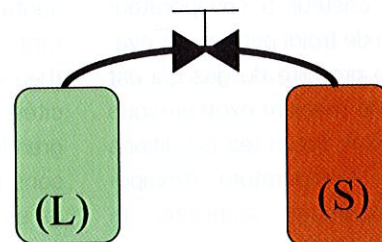
et la disponibilité de la ressource, d'améliorer l'efficacité énergétique et de réduire les émissions de gaz à effet de serre. Il permet également d'offrir une autonomie pour le transport sous température contrôlée et de réduire les coûts de logistique requis pour le maintien de la chaîne du froid.

Le stockage thermique peut être envisagé en utilisant des matériaux à changement de phase (MCP) ou sur la base de la chaleur de sorption d'un matériau thermochimique (MTC). Ce dernier concept est très prometteur dans ses potentialités : stockage de chaleur ou de froid à capacité élevée et de longues durées quasiment sans perte.

Figure 1 : phase de stockage thermochimique.



(Fig. 1a) : apport de l'énergie à stocker.



(Fig. 1b) : stockage illimité.

Le stockage thermochimique

Le stockage thermochimique exploite la chaleur de sorption mise en œuvre dans des processus physico-chimiques renversables d'absorption exothermique et de désorption endothermique d'un gaz G sur un milieu sorbant S : $(SG) + \text{chaleur} \rightleftharpoons S + G$. Selon la nature du milieu sorbant (liquide ou solide), on exploitera ainsi :

- la chaleur de dilution du gaz dans une solution liquide (binaire NH_3/H_2O ou saline $LiBr/H_2O$) ;
- la chaleur de cristallisation / dissolution d'un sel dans une solution saturée (hydrates) ;
- la chaleur d'adsorption d'un gaz (H_2O , NH_3 , $MeOH$) à la surface d'un matériau adsorbant microporeux, comme le charbon actif, la zéolithe ou le silica-gel ;
- la chaleur de réaction entre un gaz (H_2O , NH_3 , CO_2 , H_2) et un réactif solide (hydrates, hydroxydes, ammoniacates, carbonates ou hydrures métalliques).

La mise en œuvre d'un stockage thermochimique implique alors la gestion de deux processus physico-chimiques renversables couplés massivement via la phase gazeuse : le processus d'absorption/désorption du gaz par le milieu sorbant et une évaporation/condensation de ce gaz. Ces processus ont lieu dans deux réservoirs (un condenseur/évaporateur et un réac-

teur) munis chacun d'échangeurs de chaleur et connectés l'un à l'autre via une vanne.

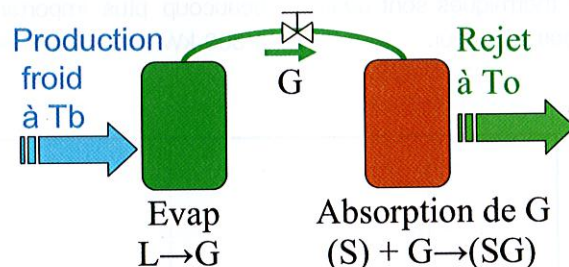
Lors de la phase de stockage, l'apport de chaleur à haute température permet la désorption endothermique du gaz du sorbant. Le gaz libéré est ensuite liquéfié dans un condenseur et stocké à la température ambiante (fig. 1a).

Lorsque le sorbant est suffisamment déchargé en gaz, la vanne est fermée, séparant les deux constituants (fig. 1b). L'énergie thermique est alors stockée sous forme de potentiel chimique dans les constituants séparés, indéfiniment dans le temps et sans perte d'énergie.

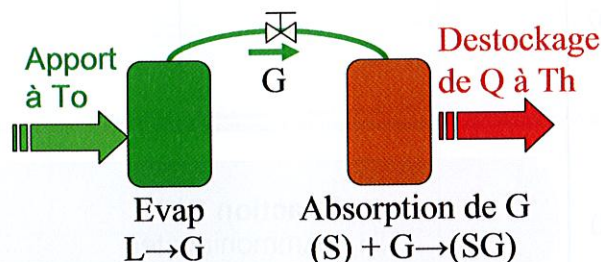
La phase de déstockage consiste alors à faire réagir de nouveau les

>>>

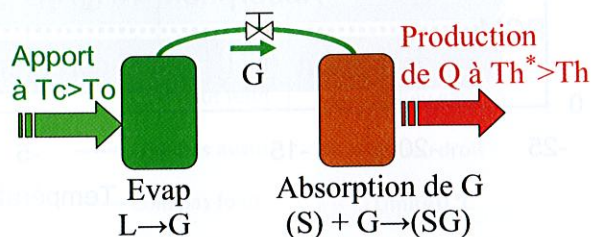
Figure 2 : phase de déstockage thermochimique.



(Fig. 2a) : restitution de l'énergie stockée sous forme de froid.



(Fig. 2b) : restitution de l'énergie stockée sous forme de chaleur.



(Fig. 2c) : restitution de l'énergie stockée sous forme de chaleur revalorisée.

» deux constituants séparés : un apport de chaleur à l'évaporateur (production de froid) permet par évaporation de produire du gaz qui est réabsorbé de manière exothermique par le sorbant. Selon les conditions opératoires (température d'évaporation, température ambiante), la nature du matériau sorbant (solide, liquide, variance du système) et du fluide de travail (H_2O , NH_3 , CO_2 , H_2 ...) mis en œuvre, trois applications sont envisageables lors de la phase de déstockage (fig. 2, page précédente) :

- production de froid à l'évaporateur (fig. 2a) ;
- récupération de la chaleur à Th précédemment stockée au réacteur également à Th fig. 2b) ;
- production au réacteur de chaleur à une température plus élevée que celle de la chaleur stockée grâce à un apport de chaleur à l'évaporateur (fig. 2c).

C'est en ce sens que ces procédés de stockage thermiques sont qualifiés de pompes à chaleur.

Le stockage thermochimique présente des capacités très importantes en regard des accumulateurs thermiques classiques. Ces capacités de stockage dépendent en grande partie de la nature des liaisons physiques ou chimiques entre le sorbant et le gaz. Par ailleurs, l'existence d'une grande variété de couple de travail sorbant/fluide permet de couvrir une très large gamme de température (de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $1\,300\text{ }^{\circ}\text{C}$). En mode de stockage de froid (fig. 3), les procédés thermochimiques à sorption permettent une production frigorifique différée à partir de chaleur disponible entre $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec un coefficient de performance variant de 0,3 à 0,6. L'emploi de l'ammoniac ou d'alcools permet l'obtention de froid négatif jusqu'à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec des capacités de stockage de 30 à $150\text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$. L'utilisation de l'eau comme fluide de travail permet d'atteindre des capacités de stockage beaucoup plus importantes de 50 à $300\text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ mais à des tempéra-

tures positives adaptées aux applications de rafraîchissement solaires.

Application dans le transport sous température contrôlée

Le procédé thermochimique à sorption solide-gaz peut être exploité de manière pertinente pour produire du froid différé, offrant ainsi une autonomie intéressante à un conteneur (roll) de transport sous température dirigée. Le principe repose sur le changement de phase liquide/gaz d'un fluide naturel (l'ammoniac) et une réaction renversable entre ce dernier et un solide réactif.

Roll isotherme

Le roll isotherme équipé du système à sorption est un conteneur constitué d'une enveloppe isolante rotomoulée en polyéthylène alimentaire dans laquelle est injectée une mousse de polyuréthane. Le coefficient global de déperdition ther-

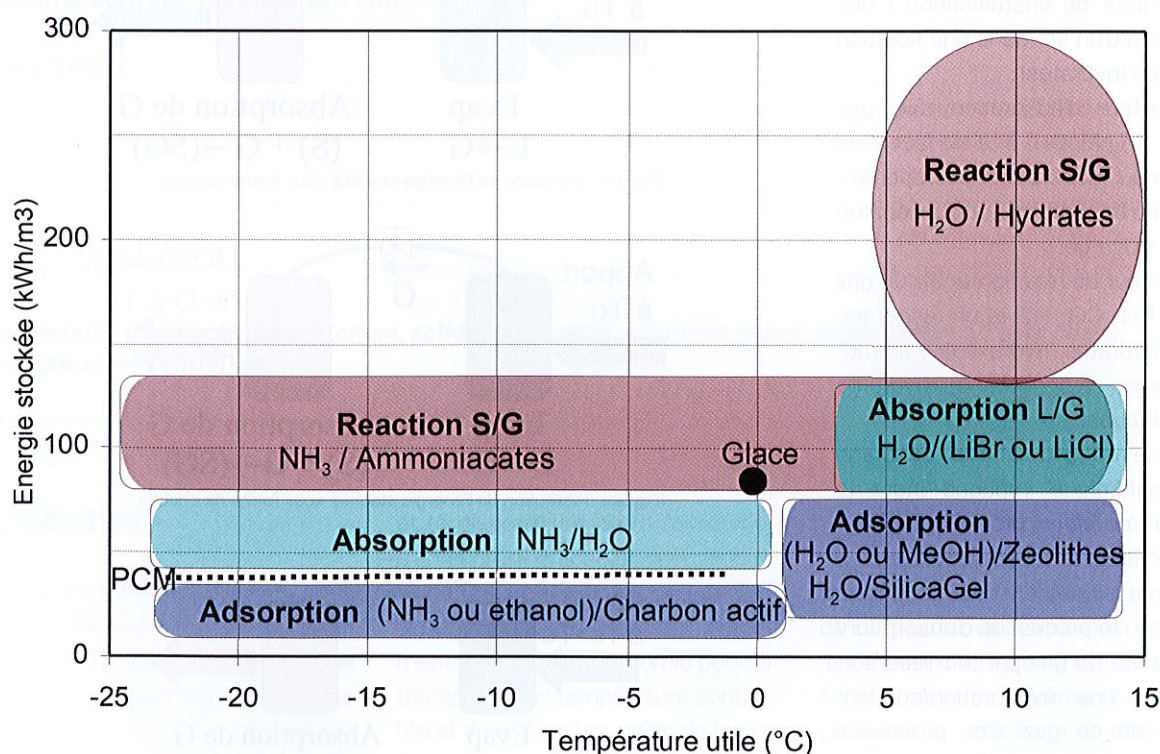


Figure 3 : Capacité de stockage de froid pour différents types de procédés à sorption de gaz.

mique est de $0,31 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}^{-1}$. Le roll de dimensions extérieures $1\,200 \times 800 \times 2\,035 \text{ mm}$ offre un volume utile de dimensions $985 \times 600 \times 1\,310 \text{ mm}$.

Unité thermochimique à sorption solide-gaz

Ce roll est équipé d'une unité thermochimique à sorption solide-gaz, comportant un réacteur thermochimique et un évaporateur connecté l'un à l'autre via une électrovanne et tous deux ventilés de manière silencieuse (figure 4). Ce dispositif permet de produire le froid différé et régulé pour une température intérieure homogène. La production de froid est déclenchée au moment où l'utilisateur le décide, offrant une autonomie au conteneur pendant le transport. L'ammoniac, les sels et le graphite sont parfaitement confinés dans un



Figure 4 : roll équipé du système de sorption solide-gaz.

Test pour $0/+4^\circ\text{C}$ sous $+20^\circ\text{C}$

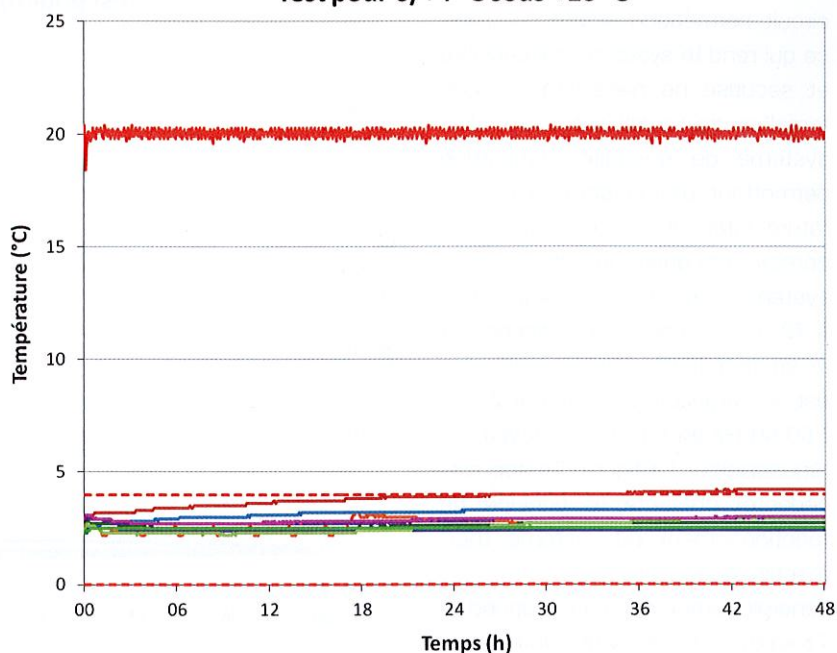


Figure 5 : principe de fonctionnement du système thermochimique.

Test pour $0/+4^\circ\text{C}$ sous $+40^\circ\text{C}$

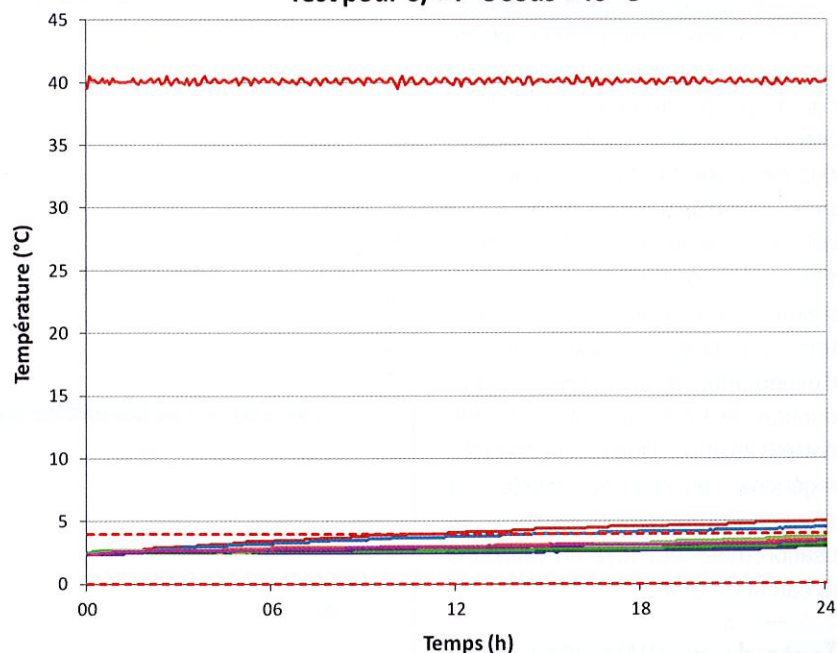


Figure 6 : autonomie du roll entre 0°C et $+4^\circ\text{C}$ sous $+20^\circ\text{C}$.

- Temp ambiante
- Coin haut avant
- Coin haut fond
- Coin bas avant
- Coin bas fond
- Milieu haut
- Milieu bas
- Milieu gauche
- Milieu droit
- Milieu centre
- - - Limite 0°C
- - - Limite $+4^\circ\text{C}$



circuit hermétique scellé en usine, ce qui rend le système inaccessible et sécurisé ne nécessitant aucun remplissage. Le roll est équipé d'un système de traçabilité embarqué permettant d'enregistrer la température intérieure du caisson et de détecter les ouvertures de porte. Le système offre une autonomie de 16 à 72 heures sans être branché sur le secteur (cycle de production). Il est rechargeable sur secteur 230 V / 50-60 Hz en 6 h 30 min (cycle de régénération). La figure 5 (page précédente) présente le principe de fonctionnement du système thermochimique.

L'énergie embarquée correspond à 7,8 kg d'ammoniac cyclés entre l'évaporateur et le réacteur thermochimique, soit une énergie de 2,8 kWh. La puissance moyenne sur un cycle de 8 heures est de 350 W. L'énergie embarquée varie en fonction du nombre de réacteurs intégrés sur la caisse. Le nombre de réacteurs thermochimiques est proportionnel à la quantité d'énergie désirée. La gamme s'étend de 0,5 kWh à 8,4 kWh.

Le COP théorique de la réaction thermochimique est de 0,5 car l'enthalpie de régénération est deux fois plus importante que l'enthalpie d'évaporation de l'ammoniac en production de froid. Le COP réel varie entre 0,25 et 0,5. Une fois le réacteur régénéré, l'énergie potentielle est stockée « gratuitement » jusqu'à utilisation, mais cela ne rentre pas dans le calcul du COP.

Tests de qualification de performances thermiques

Le roll équipé du système à sorption solide-gaz est développé pour conserver des produits frais. Nous nous intéressons à la qualification du roll pour cette application de transport de produits agroalimentaires entre 0 et +4 °C sous divers profils de température extérieurs.

Test pour 0/+4 °C sous ST-48-b

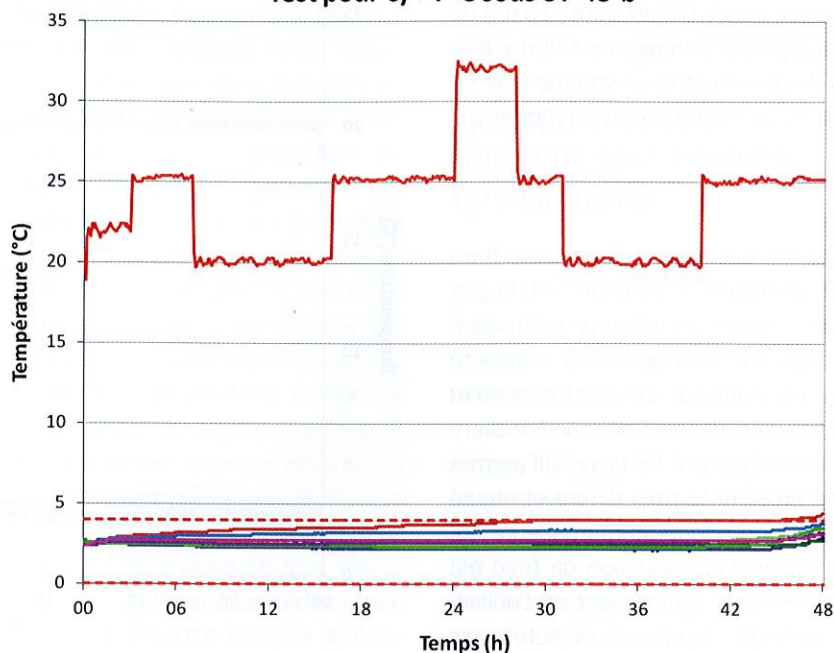


Figure 7 : autonomie du roll entre 0 °C et +4 °C sous +40 °C.

Test pour 0/+4 °C sous ST-48-d

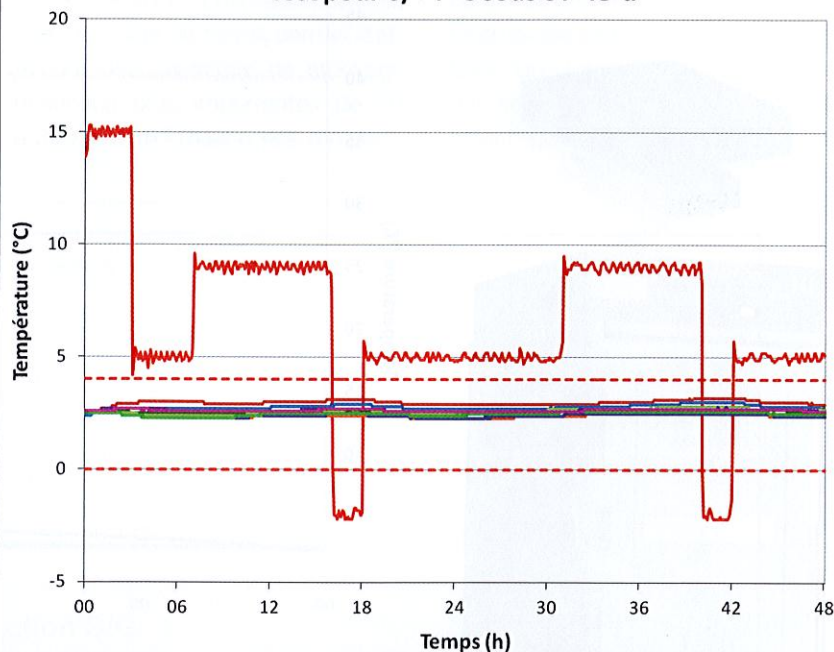


Figure 8 : autonomie du roll entre 0 °C et +4 °C sous le profil ST-48-b.

- | | |
|-------------------|------------------|
| — Temp ambiante | — Milieu haut |
| — Coin haut avant | — Milieu bas |
| — Coin haut fond | — Milieu gauche |
| — Coin bas avant | — Milieu droit |
| — Coin bas fond | --- Limite 0 °C |
| — Milieu centre | --- Limite +4 °C |

Test pour 0/+4 °C sous un profil 72h tempéré

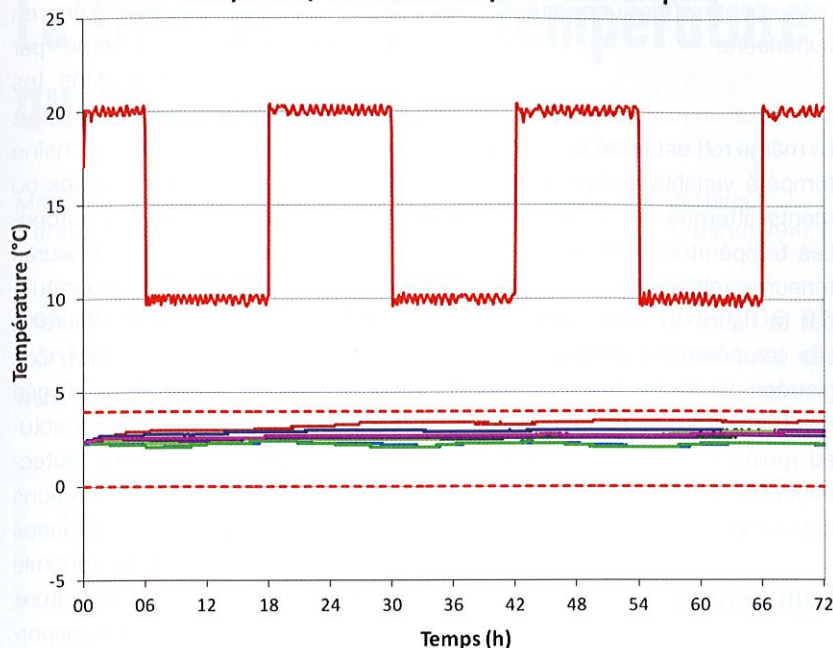


Figure 9 : Autonomie du roll entre 0 °C et +4 °C sous le profil ST-48-d.

Test pour 0/+4 °C sous un profil 72h tempéré

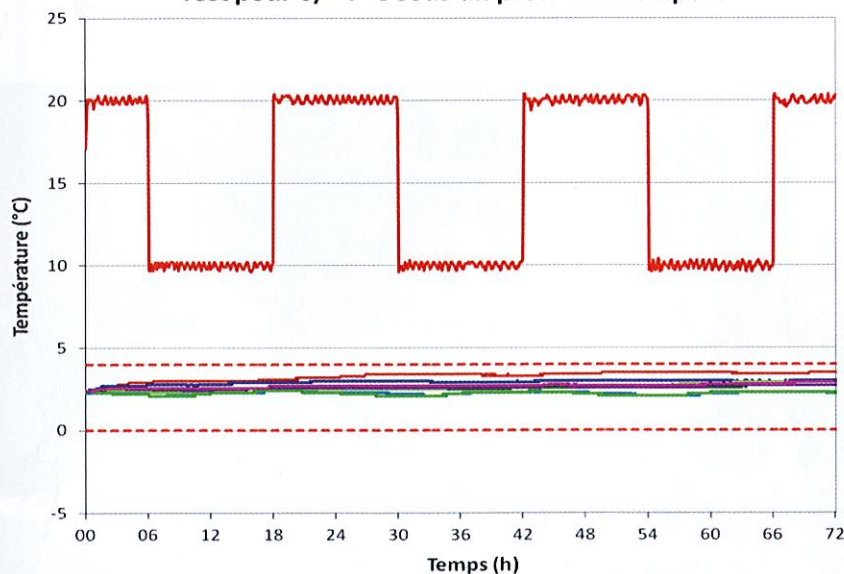


Figure 10 : autonomie du roll entre 0 °C et +4 °C sous un profil tempéré.

- | | |
|-------------------|------------------|
| — Temp ambiante | — Milieu haut |
| — Coin haut avant | — Milieu bas |
| — Coin haut fond | — Milieu gauche |
| — Coin bas avant | — Milieu droit |
| — Coin bas fond | --- Limite 0 °C |
| — Milieu centre | --- Limite +4 °C |

Protocole de tests

Le roll de transport est testé avec 28 cartons de dimensions 370 x 260 x 160 mm, dont 6 chargés de 12 kg de blocs de tylose, soit une masse totale de 72 kg au total. 9 sondes (thermo-boutons) sont placées sur des unités du produit, puis la charge test est stabilisée à +2 °C pendant 48 heures. Pour refroidir l'espace utile du conteneur à +2 °C, le module thermochimique est mis en route une heure avant le chargement. Le chargement est effectué à la température ambiante de +22 °C, en disposant les produits instrumentés aux coins hauts et bas et aux milieux des faces du conteneur. Dans tous les tests, la consigne est réglée à +2 °C, correspondant au centre de la plage de conservation requise. Les tests sont réalisés dans des enceintes thermostatiques.

Tests sous des profils constants +20 °C et +40 °C

Le roll est testé sous des températures extérieures constantes de +20 °C et +40 °C.

Sous +20 °C (figure 6, page précédente), les températures intérieures enregistrées par toutes les sondes sont restées entre 0 °C et +4 °C pendant au moins 48 heures sauf la sonde placée au coin haut correspondant à une position défavorisée, qui a franchi la limite +4 °C au bout de 35 heures.

Sous +40 °C (figure 7), les températures intérieures enregistrées par toutes les sondes sont restées entre 0 °C et +4 °C pendant au moins 24 heures sauf la sonde placée au coin haut qui a franchi la limite +4 °C au bout de 16 heures.

La durée correspond à l'autonomie nette après refroidissement de la caisse de +21 °C à 0 °C, ainsi que l'ammoniac à sa température d'évaporation (environ -15 °C). L'énergie de refroidissement représente environ 1/3 à 1/2 de l'énergie totale. L'autono-



»» mie dépend des températures de la caisse et de l'ammoniac au démarrage de la production et de la température de consigne désirée.

Test sous les profils standards ST-48-b et ST-48-d

Le même roll est testé sous les profils standards ST-48-b et ST-24-d de la norme NF S 99-700.

Sous le profil ST-48-b (figure 8, page précédente), les températures intérieures enregistrées par toutes les sondes sont restées entre 0 °C et +4 °C pendant au moins 48 heures sauf la sonde placée au coin haut qui a franchi la limite +4 °C au bout de 45 heures.

Sous le profil ST-48-d (figure 9, page précédente), les températures intérieures enregistrées par toutes les sondes sont restées entre 0 °C et +4 °C pendant au moins 48 heures. Les courbes montrent que le conte-

neur peut offrir une autonomie supérieure.

Test sous un profil tempéré

Le même roll est testé sous un profil tempéré variable composé de segments alternés à +20 °C et +10 °C. Les températures intérieures et extérieures relevées sont présentées par la figure 10 (page précédente). Les températures intérieures enregistrées par toutes les sondes sont restées entre 0 °C et +4 °C pendant au moins 72 heures. Le conteneur peut offrir une autonomie supérieure sous ce profil modéré.

Conclusions

Le procédé thermochimique basé sur la sorption solide-gaz permet de stocker l'énergie thermique et de produire du froid de manière différée afin d'être exploitée selon le

besoin. L'utilisation contrôlée en température de ce système par une régulation adaptée, dans les conteneurs isothermes de transport permet ainsi de sécuriser la chaîne du froid de produits périssables ou thermo-sensibles avec une autonomie allant de 16 heures à 72 heures selon les conditions de température extérieure, la taille des réacteurs et l'isolation de tels conteneurs. Ces conteneurs à température dirigée combinent les avantages des solutions équipées de plaques eutectiques ou PCM et ceux des solutions dynamiques équipées de groupes frigorifiques, en offrant l'autonomie et la régulation de la température. Ils peuvent être aisément transportables ou intégrés dans des véhicules standards. L'utilisation d'un fluide naturel permet de réduire les émissions de gaz à effet de serre et l'impact sur l'environnement ■



AU CŒUR DES CONFLITS, DES ÉPIDÉMIES
OU DES CATASTROPHES NATURELLES



**AIDEZ-NOUS
À SAUVER DES VIES**

En 2019, tout don versé à Médecins Sans Frontières ouvre droit à une réduction d'impôt de 75 %, dans la limite de 546 euros de don, 66 % au-delà.



FAITES UN DON EN LIGNE
SUR NOTRE SITE SÉCURISÉ :

soutenir.msf.fr